

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-201443

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

---

(51)Int.Cl. C09D183/04  
C09D 7/12  
C09D183/02  
C09D201/00

---

(21)Application number : 2002-311917 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD  
(22)Date of filing : 25.10.2002 (72)Inventor : YAMAKI TAKEYUKI  
YOKOGAWA HIROSHI  
TSUJIMOTO HIKARI  
TAKAHAMA KOICHI  
YOKOYAMA MASARU  
KISHIGAMI YASUHISA  
IDE NOBUHIRO  
KONO KENJI  
ITO NOBUHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 2001327878 Priority date : 25.10.2001 Priority country : JP

---

**(54) COATING MATERIAL COMPOSITION AND ARTICLE BEARING COATING FILM FORMED THEREOF**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating material composition industrially practicable for forming low-refractive index coating film.

SOLUTION: The coating material composition essentially comprises hollow microparticles and a matrix-forming material. In forming a coating film, the matrix-forming material forms a porous matrix, thus enabling the refractive index of the coating film to be lowered; wherein the coating film is obtained by coating a substrate with the composition followed by drying.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the coating-material constituent which is a coating-material constituent which changes including a hollow particle and a matrix formation ingredient at least, faces forming a coat by applying a coating-material constituent and drying, and is characterized by a matrix formation ingredient forming a porous matrix.

[Claim 2] The coating-material constituent according to claim 1 characterized by the coat of a hollow particle being made of a metallic oxide or a silica.

[Claim 3] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 characterized by the refractive indexes of a hollow particle being 1.20-1.40.

[Claim 4] The coating-material constituent according to claim 1 to 3 characterized by the particle size of a hollow particle being 5-2000nm.

[Claim 5] The coating-material constituent according to claim 1 to 4 characterized by the coat refractive indexes of a matrix formation ingredient being 1.35-1.50.

[Claim 6] The coating-material constituent according to claim 1 to 5 characterized by a matrix formation ingredient being an organosilicon compound.

[Claim 7] a matrix formation ingredient -- (1) type:SiX<sub>1</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>X<sub>4</sub> (the inside of a formula, and substituents X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, and X<sub>4</sub> -- hydrogen --) Even if it is the radical chosen from the hydroxyl group expressed with halogens (for example, chlorine, a fluorine, etc.), a univalent hydrocarbon group, the alkoxy group expressed with OR (R is a univalent hydrocarbon group), and OH and these differ mutually it may differ selectively, or may all be the same, and these at least two are a radical chosen from an alkoxy group and a hydroxyl group, respectively. The partial hydrolysate and perfect hydrolyzate of a silane compound and (2) this silane compound which are expressed, And the coating-material constituent according to claim 1 to 6 characterized by being at least one sort chosen from the condensate of the combination of either this partial hydrolysate of (3) this silane compound and this silane compound, and this perfect hydrolyzate.

[Claim 8] A silane compound is a coating-material constituent according to claim 7 characterized by being tetra-alkoxysilane.

[Claim 9] The coating-material constituent according to claim 8 characterized by the molecular weight of a matrix formation ingredient being 200-5000.

[Claim 10] A matrix formation ingredient is a coating-material constituent according to claim 9 characterized by being a hydrophilic property.

[Claim 11] The coating-material constituent according to claim 7 to 10 characterized by coming to contain a curing catalyst further.

[Claim 12] The coating-material constituent according to claim 7 to 11 characterized by coming to contain colloidal silica further.

[Claim 13] The coating-material constituent according to claim 7 to 12 characterized by coming to contain a silane coupling agent further.

[Claim 14] The coating-material constituent according to claim 7 to 13 characterized by coming to contain an optical semi-conductor particle further.

[Claim 15] The coating-material constituent according to claim 7 to 14 characterized by coming

to contain an organic porosity filler further.

[Claim 16] The coating-material constituent according to claim 7 to 15 characterized by coming to contain a conductive ingredient further.

[Claim 17] The coating-material constituent according to claim 7 to 16 characterized by the weight ratios of a matrix formation ingredient to the hollow particle contained being 95 / 5 - 30/70.

[Claim 18] The coating-material constituent according to claim 1 to 17 characterized by the refractive indexes of the coat which applies a coating-material constituent to a base material, and is obtained by drying being 1.1-1.35.

[Claim 19] The coating-material constituent according to claim 1 to 18 characterized by the voidage of the coat which applies a coating-material constituent to a base material, and is obtained by drying being 10 - 95%.

[Claim 20] The coating-material constituent according to claim 1 to 19 characterized by the surface waterdrop contact angle of the coat which applies a coating-material constituent to a base material, and is obtained by drying being 20 degrees or less.

[Claim 21] The article which has the coat characterized by forming the coat of a coating-material constituent according to claim 1 to 20 on the surface of an article.

[Claim 22] The article which has the coat according to claim 21 with which an article is characterized by being a display, a lens, building materials, car glass, or a screen.

[Claim 23] The article which has the coat according to claim 21 with which an article is characterized by being the substrate for touch panels, back light unit components, the improvement film in liquid crystal brightness (prism, transflective film), the solar-battery outermost surface, a lighting lamp, a reflective lens, or a LCD light filter.

[Claim 24] The article which has the coat according to claim 21 with which an article is characterized by being an organic electroluminescence light emitting device, inorganic EL light emitting device, or a fluorescent substance light emitting device.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the article which has the coating-material constituent used in order to form the coat which has a low refractive index, and its coat.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** As a low refractive-index ingredient, in the case of an inorganic material, MgF<sub>2</sub> (refractive index 1.38), SiO<sub>2</sub> (refractive index 1.47), etc. can be mentioned, and when it is an organic material, perfluoro resin (refractive indexes 1.34-1.40) can be mentioned. Usually, MgF(s)<sub>2</sub> are gaseous-phase methods, such as vacuum deposition and a spatter, and SiO<sub>2</sub> is a liquid phase process by the same gaseous-phase method and same sol gel process as MgF<sub>2</sub>, and perfluoro resin is formed with the liquid phase process.

**[0003]** For example, in using the above low refraction ingredients for the purpose of acid resisting of image display panels, such as a display, in almost all cases, acid resistibility ability has been obtained by forming more than two-layer [ of a high refractive-index ingredient layer and a low refractive-index ingredient layer ] in base material front faces, such as glass. And it is known that the bottom product value (minimal value) of a reflection factor will become small, so that the difference of the refractive index of the high refraction ingredient and low refraction ingredient which form these layers is large, although the fitness range exists. When forming a layer in the front face of a soda glass base material (refractive index 1.54) conventionally, even if it used the perfluoro resin (refractive index 1.34) which is the ingredient which has the present lowest refractive index, the difference of a refractive index needed the high refractive-index ingredient layer for the interlayer between a base material and a low refractive-index ingredient layer, in order for there to be only 0.20 and to obtain large acid resistibility ability. However, if the ingredient which has a refractive index lower than perfluoro resin can be obtained, it is expected by painting this low refractive-index ingredient on the front face of a soda glass base material that acid resistibility ability can be raised only by one layer. Moreover, in addition to acid resistibility ability, when you need the antistatic engine performance etc., another layer is needed for a base material front face, two or more layers are needed, but if the ingredient which has a refractive index lower than perfluoro resin can be obtained, the degree of freedom at the time of designing two or more layers is expected to be able to obtain breadth and the more excellent acid resistibility ability.

**[0004]** By the way, the globular form hollow silica system particle which has a refractive index lower than perfluoro resin is indicated by JP,2001-233611,A (patent reference 1). The particle has the cavity (or cavity) surrounded by the coat (or shell), and it is indicated that the refractive index of the particle itself is made to 1.30 or less. It is suggested by applying the coating-material constituent which is made to distribute such a particle in a matrix formation ingredient, and is obtained, and drying that the tapetum lucidum of a low refractive index can be formed.

**[0005]**

**[Patent reference 1]** JP,2001-233611,A **[0006]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** Although it is generally known that the coat of a low refractive index can be formed by using a hollow particle as mentioned above itself, the concrete

technical matter needed in order to form such a coat is not yet enough.

[0007] This invention aims at offering a usable coating-material constituent industrially in order to form the coat which finds out that it is important for forming the coat of a low refractive index as a result of repeating examination in view of the above-mentioned point about the coating-material constituent containing a hollow particle and a matrix formation ingredient that a matrix formation ingredient has a specific property, comes to complete this invention, and has a low refractive index.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of artificers' repeating examination wholeheartedly, in the coating-material constituent containing a hollow particle and a matrix formation ingredient, it was found out that it is important to have the property in which a matrix formation ingredient forms a porous matrix for forming the coat of a low refractive index. When examination was further advanced based on this, it was also found out that the coat which has a mechanical strength can be formed.

[0009] Therefore, this invention is a coating-material constituent which changes including a hollow particle and a matrix formation ingredient at least, by applying a coating-material constituent and drying, it faces forming a coat and the coating-material constituent characterized by a matrix formation ingredient forming a porous matrix is offered. If the coating-material constituent of such this invention is used, the coat of a low refractive index can be formed on a base material. In such a coat, a hollow particle is held in the state of constraint in the coat which this matrix acts as a binder which combines the particle which exists in a coat as a filler by a hollow particle's existing as a filler and a matrix formation ingredient forming a matrix in the coat formed, consequently is obtained.

[0010] A matrix formation ingredient has the property which forms a porous matrix as mentioned above. This "property which forms a porous matrix" means the following thing. That is, it is the property in which the "film-like object" as a coat obtained by drying the paint film which applies to a base material the liquid mixture which is made to dissolve a matrix formation ingredient in the suitable liquid solvents (for example, water, an organic solvent, etc.) which it may dissolve, and is obtained, and is formed serves as a porous body including a detailed opening, and especially the gestalt of an opening is not limited. Even if an opening is independently like a closed cell, it may be connected like an open cell. even if especially the configuration of an opening is not limited and is a globular form -- or a long and slender hole -- you may be a \*\*. the case where an opening exists in the boundary section between hollow particles in the coat formed by applying the coating-material constituent of this invention and drying when an opening exists in the boundary section between a matrix and a hollow particle -- these -- " -- others, with the detailed opening where opening" also constitutes "porosity" of a matrix, it treats noting that it is substantially the same.

[0011] While a matrix formation ingredient is converted into a matrix on the occasion of desiccation of an above-mentioned paint film, a matrix formation ingredient may change chemically or does not need to change chemically. Such a chemical change may be change of the matrix formation ingredient resulting from for example, a hydrolysis reaction and a subsequent condensation reaction, crosslinking reaction, a condensation reaction, etc. Even if it is the case where it does not change chemically, structure changes from the condition which the matrix formation ingredient dissolved in the liquid to a porosity condition. Desiccation is processing in which it is made for a solid coat to remain as the liquid component of the paint film formed by spreading does not remain substantially, and you may heat on the occasion of this desiccation (on these descriptions, the coat obtained by drying in this way is also called a "desiccation coat"). In addition, in order to form a coat from the coating-material constituent of this invention, also with desiccation of the paint film which applies a coating-material constituent and is obtained, the semantics is the same and may carry out desiccation under heating.

[0012] As mentioned above, in this invention, "a porous matrix" means the condition that the matrix which exists in the perimeter of a hollow particle and acts as a binder includes many detailed openings in it, in the coat formed using the coating-material constituent of this invention. Therefore, the apparent specific gravity of a matrix is smaller than the true specific

gravity of the ingredient (namely, ingredient in case an opening does not exist substantially) itself which constitutes a matrix. Preferably, 0.90 or less, the rate of the apparent specific gravity of a matrix to the true specific gravity of a matrix is 0.75 or less more preferably, for example, are 0.50-0.75. in addition, this rate -- a \*\*\*\* [ a paint film ] -- " -- others -- when opening" is included, it is the value computed also including the volume of such an opening. In addition, the opening within a matrix usually contains the circumference gas of a coat.

[0013] The matrix formed with a matrix formation ingredient may be the thing of the porosity of for example, perfluoro resin, silica system resin (for example, thing generally known as silicone resin), etc. Perfluoro resin has that ingredient affinity with a hollow silica particle is not enough, and homogeneity distribution of a hollow particle is not [ in / in that case / the gestalt of a coating-material constituent ] easy for it. Silica system resin has good ingredient affinity with a hollow silica particle, and it excels in distributed stability in the gestalt of a coating-material constituent.

[0014] In addition, any may be suitable for the mechanism which a matrix formation ingredient converts into a porous matrix on the occasion of desiccation. For example, in the process in which dry the paint film of the liquid mixture containing a matrix formation ingredient, and a "film-like object" is obtained, the mechanism in which the "film-like object" itself has porous structure by chemical change of a matrix formation ingredient is employable. The matrix which specifically originates in a matrix formation ingredient constructing a bridge and/or condensing, and has porous structure in proper can be formed. Moreover, in another mode, after removing a liquid component from the paint film of the liquid mixture containing a matrix formation ingredient, the field which the liquid component occupied beforehand can adopt the mechanism which remains as an opening as it is. Furthermore, when some matrix formation ingredients heat further after desiccation coat formation including the functional group which is comparatively easy to pyrolyze, the pyrolysis of the functional group is carried out and the field which the functional group occupied beforehand can also adopt the mechanism which remains as an opening as it is. Furthermore, the approaches (for example, molecular weight is changed [ changing the ratio of three-dimension bridge formation / two-dimensional bridge formation, ]) of facing the molecular structure in the shape of liquid of a matrix formation ingredient obtaining a desiccation coat, and converting are employable. A desiccation coat tends to become porosity more, so that molecular weight is so small that there are many rates of two-dimensional bridge formation.

[0015] In this invention, a "hollow particle" is a particle which has the cavernous section surrounded by the coat. As for the refractive index of the hollow particle itself, it is more desirable that it is 1.20-1.35 preferably that it is 1.20-1.40. In addition, the refractive index of a hollow particle can be measured by the approach currently indicated by JP,2001-233611,A. 5-2000nm of outer diameters of a hollow particle is 20-100nm more preferably. As an ingredient of a coat, a metallic oxide, a silica, etc. are desirable. As for a hollow particle, it is desirable to use what has the thin thickness of a coat compared with the mean particle diameter, and it is desirable that there is much volume of the hollow silica particle occupied in a coat. As such a hollow particle, what is indicated by JP,2001-233611,A, for example, and the thing generally marketed can be mentioned, and these things can be used for the coating-material constituent of this invention.

[0016] More specifically as an ingredient which constitutes the coat of a hollow particle, the independent ingredient of SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ITO and ATO, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grade or the ingredient of the gestalt of the mixture of one combination of these ingredients can be illustrated. Moreover, you may be the multiple oxide of one combination of these ingredients. In addition, when it calcinates in an oxidizing atmosphere, the thing of SiO<sub>x</sub> used as SiO<sub>2</sub> is desirable.

[0017] what is smaller than the refractive index (this refractive index is called the "coat refractive index" of a matrix formation ingredient) of the "film-like object" which the refractive index of a hollow particle dries the paint film of a matrix formation ingredient, and is formed in one mode of the coating-material constituent of this invention -- desirable -- that case -- these differences -- at least 0.05 -- it is at least 0.10 preferably. In this case, comparatively low

one of the refractive index of a "film-like object" is desirable, for example, it is desirable that it is especially 1.35-1.50. the thing with the larger refractive index of a hollow particle in another mode than the refractive index of a "film-like object" -- desirable -- that case -- these differences -- at least 0.10 -- it is at least 0.15 preferably. In addition, it is thought that the refractive index of a "film-like object" is equivalent to the refractive index of the part of the matrix of the coat formed with the coating-material constituent of this invention.

[0018] Furthermore, this invention offers the article which has the base material which has a coat and changes, and the coat is obtained by applying \*\*\*\* and the coating-material constituent of below-mentioned this invention to a base material, and drying, and may heat-treat a coat if needed.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0020] In one mode of the coating-material constituent of this invention, the matrix formation ingredient which forms a porous matrix is a silicon compound (since it is easy, it is called "a silicon compound (1)") which has siloxane association, or is the silicon compound (since it is easy, it is called "a silicon compound (2)") which may newly bring about siloxane association in the process which forms a "film-like object" as mentioned above. The latter silicon compound (2) may already have siloxane association. An organosilicon compound (namely, silicon compound which has an organic radical), a silicon halide compound (for example, compound containing halogens, such as chlorine and a fluorine), an organic silicon halide compound (namely, compound containing an organic radical and a halogen), etc. are contained in these silicon compounds (1) and (2).

[0021] As a silicon compound which can be used in the coating-material constituent of this invention, it is general formula (A): [0022].

[Formula 1]



[0023] (--- the monovalent hydrocarbon radical or the phenyl group of a permutation the same [ RI ] or of a different kind or the unsubstituted carbon numbers 1-9 is shown among a formula, n shows the integer of 0-2 and Y shows the functional group which can be hydrolyzed.) --- the compound (what carries out partial hydrolysis and is generated is included) which the organosilane which can be hydrolyzed and it which are expressed hydrolyze and generate, the compound which the hydrolyzate condenses and generates can mention.

[0024] The radical RI in [ which can be hydrolyzed ] an organosilane expressed with the above-mentioned general formula (A) shows the hydrocarbon group of the permutation of carbon numbers 1-9, or unsubstituted monovalence. For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group -- passing -- alkyl group; cyclopentyl groups, such as a PUCHIRU radical and an octyl radical, -- Cycloalkyl radicals, such as a cyclohexyl radical; 2-phenylethyl radical, Aralkyl radicals, such as 2-phenylpropyl radical and 3-phenylpropyl radical; A phenyl group, An aryl group; vinyl group like a tolyl group, an alkenyl radical like an allyl group; A chloro methyl group, A halogenation hydrocarbon-group; gamma-methacryloxypropyl radical like gamma-chloropropyl radical, 3 and 3, and 3-trifluoro propyl origin, Permutation hydrocarbon groups, such as gamma-glycidoxy propyl group, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyl group, and gamma-mercapto propyl group, etc. can be illustrated. Also in these, the alkyl group of a composite ease or the ease of acquisition to the carbon numbers 1-4 and a phenyl group are desirable.

[0025] As Y of the functional group which can be hydrolyzed, an alkoxy group, an acetoxy radical, an oxime radical (-O-N=C-R (R')), An ENOKISHI radical (-O-C (R) =C(R') R''), the amino group, aminoxy (-O-N (R) R'), an amide group (-N(R)-C(=O)-R') (in these radicals) It is mentioned R, R', that R'' is a hydrogen atom or the hydrocarbon group of monovalence independently for example, respectively, etc. Also in these, the ease of acquisition to an alkoxyl group is desirable.

[0026] As such a hydrolysis nature organosilane, the G and the tree whose n in the above-mentioned general formula (A) is the integer of 0-2, the alkoxysilane of each functionality of tetrapod -, acetoxysilane, oxime silanes, hackberry gardenia fruit runs, amino silanes, friend



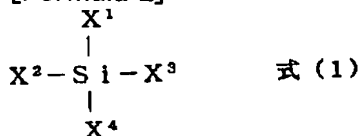
NOKISHI silanes, and amide silanes are mentioned. Also in these, the ease of acquisition to alkoxy silane is desirable.

[0027] A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, etc. can be illustrated especially as tetra-alkoxy silane of  $n=0$ , and methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, 3 and 3, 3-trifluoropropyl trimetoxysilane, etc. can be illustrated as organotrialkoxysilane of  $n=1$ . Moreover, as a JIORUGANO dialkoxy silane of  $n=2$ , dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, etc. can be illustrated.

[0028] When the matrix formation ingredient of the coating-material constituent of this invention is the silicon compound which may newly bring about siloxane association, it is desirable that it is the silicon compound combined with the silicon atom with which at least two of the radicals chosen from the substituent which can be hydrolyzed, and a hydroxyl group are the same or differ. These at least two radicals may be the same, or may differ. The substituent which can be hydrolyzed serves as a compound (silanol compound) which hydrolyzes under existence of water and has a hydroxyl group. Therefore, under existence of water, the silicon compound combined with the silicon atom with which at least two of the radicals chosen from the substituent which can be hydrolyzed, and a hydroxyl group are the same or differ is condensed with the silicon compound of the same class combined with the silicon atom with which at least two of the radicals chosen from the substituent which can be hydrolyzed, and a hydroxyl group are the same or differ, or another class, and newly brings about siloxane association.

[0029] The silicon compound which can be used as a matrix formation ingredient in the coating-material constituent of this invention in one mode is general formula (1): [0030].

[Formula 2]



[0031] the inside of a formula and substituents  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$ , and  $\text{X}^4$  are hydrogen and a halogen (for example, chlorine —) Even if it is the radical chosen from hydroxyl groups expressed with a univalent hydrocarbon group, the alkoxy group expressed with OR (R is a univalent hydrocarbon group), and OH, such as a fluorine, and these differ mutually it may differ selectively, or may all be the same, and these at least two are a radical chosen from an alkoxy group and a hydroxyl group, respectively. It is the silane compound expressed (in this description, this is called "a silane compound (1)"). This silane compound (1) is equivalent to the above-mentioned silicon compound (2), and has at least two the same and different alkoxy groups and/or, or hydroxyl groups more preferably. [ three ] [ four ] As for the matrix formation ingredient, at least one alkoxy group of a silane compound (1) may be hydrolyzed.

[0032] In another mode, the silicon compound as a matrix formation ingredient is the siloxane compound or polysiloxane compound (in this description, these are generically called "a siloxane (Pori) compound (1)") generated by condensing, after it hydrolyzes, when more than one sort or it of the above-mentioned silane compound (1) can hydrolyze. In addition, a polysiloxane compound means the compound which has two or more siloxane association. This (Pori) siloxane compound is equivalent to the above-mentioned silicon compound (1). It is desirable to have at least two alkoxy groups and/or a hydroxyl group as a substituent (in this description, such (Pori) a siloxane compound is called "a siloxane (Pori) compound (2)"), and this (Pori) siloxane compound (1) is equivalent to the above-mentioned silicon compound (2), although this (Pori) siloxane compound already has siloxane association in that case.

[0033] In addition, an above-mentioned silane compound (1) and (Pori) an above-mentioned siloxane compound (2) can have the hydroxyl group which an alkoxy group hydrolyzes and generates, when it has an alkoxy group. Consequently, it faces applying a coating-material constituent and drying, and at least, it condenses selectively, a bridge is constructed, and these silane compounds (1) and (Pori) a siloxane compound (2) can form a porous matrix. Therefore, on the occasion of this condensation, it restricts that no the hydroxyl groups to generate

participate in condensation, but, generally some hydroxyl groups remain in the condition as it is. In addition, even if a siloxane (Pori) compound (1) is the case where it does not have the substituent of an alkoxy group and/or a hydroxyl group, it is faced applying a coating-material constituent and drying, and can form a porous matrix.

[0034] Thus, although a silane compound (1) and (Pori) a siloxane compound (2) construct a bridge and form a porous matrix, what remains without participating in bridge formation can function as a hydrophilic radical, and can raise the adhesion to a base material etc. while the hydroxyl group which it hydrolyzes and generates when the hydroxyl group of a substituent or a substituent is an alkoxy group brings about bridge formation by the condensation of silicon compounds. Moreover, a coat stops being charged easily.

[0035] As for such a silane compound (1), it is desirable that the molecular weight is 40-300, and it is more desirable that it is 100-200. Moreover, when the mechanical strength of a desiccation coat is required, as for an above-mentioned siloxane (Pori) compound (1) and (2), it is desirable that the weight average molecular weight is about 200-2000, and it is more desirable that it is 600-1200. The molecular weight of this range tends to attain [ tend ] the improvement in the reinforcement of a desiccation coat, and the increment in the porosity rate (namely, the opening in a matrix comparatively) of a matrix. Moreover, when the big mechanical strength on a desiccation coat is not required, as for an above-mentioned siloxane (Pori) compound (1) and (2), it is desirable that the weight average molecular weight is about 2000 or more, and it is more desirable that it is 3000 or more, for example, they are 3000-5000. Thus, a hydrolysis reaction progresses more that it is larger molecular weight, and since an unreacted alkoxy group hardly exists but the refractive index as a condensate becomes small with the porosity of a desiccation coat, it is in the inclination for the binder formed to tend to become a low refractive index.

[0036] Such a matrix formation ingredient will form a porous coat, if it dries after using together with a hollow particle with the gestalt of a coating, applying to a base material and forming a paint film. In addition, this desiccation may be carried out with heating as mentioned above.

[0037] In one mode with desirable this invention, a coating-material constituent contains the organosilane which is expressed with  $\text{SiX}_4$  (the univalent organic substituent which can hydrolyze X, for example, an alkoxy group) and which can be 4 organic-functions hydrolyzed as a matrix formation ingredient. This organosilane that can be 4 organic-functions hydrolyzed is contained in a silane compound (1). In another mode with desirable this invention, a coating-material constituent is the compound which has siloxane association which the partial hydrolysate and/or perfect hydrolyzate of the organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed which are expressed with  $\text{SiX}_4$  (the organic substituent which can hydrolyze X, for example, an alkoxy group) condense and generate, and resin (this compound and resin are generically called "silicone resin-M" (SILICONE RESIN-M) especially on these descriptions.) which has two or more desirable siloxane association. Such "silicone resin-M" does not need to be the same as what is generally known as silicone resin. The vocabulary "silicone resin-M" used in this description means an above-mentioned specific compound and resin. It contains as a matrix formation ingredient. Although such a thing is contained in a siloxane (Pori) compound (1), when silicone resin-M is the condensation nature which has the hydroxyl group combined with silicon, or the organic substituent which can be hydrolyzed, it is equivalent to a siloxane (Pori) compound (2). As for a coating-material constituent, also in which mode, it is desirable that the hollow silica particle and silicone resin-M whose mean particle diameter is 5nm - 2 micrometers as a hollow particle are included as an indispensable component. In addition, perfect hydrolyzate means what all the organic substituents that can be hydrolyzed hydrolyzed, i.e., a tetra-hydroxy silane, ( $\text{Si}_4(\text{OH})$ ), and a partial hydrolysate means the other hydrolyzate (namely,  $\text{JI}$  or a trihydroxy silane). Such silicone resin - Also about M, it is desirable that weight average molecular weight is about 200-2000, and it is more desirable that it is 600-1200.

[0038] Organosilane [ which can be above silane compound (1), siloxane (Pori) compound (1), and (2) 4 organic-functions hydrolyzed ], and silicone resin-M That from which above-mentioned "film-like object" formed of it serves as a hydrophilic property is desirable. For example, it applies and dries so that it may become 100nm of thickness on the front face of a quartz-glass base material. It is desirable that the surface waterdrop contact angle of the hardening coat

obtained by heat treatment in 100 degrees C can form a "film-like object" which becomes 10 degrees or less (the minimum on parenchyma is 0 degree) preferably 20 degrees or less. [0039] Mole-ratio  $[H_2O]/[OR]$  can obtain preferably the tetra-alkoxysilane to which above-mentioned silicone resin-M is expressed with  $SiX_4$  ( $X=OR$  and  $R$  are a univalent hydrocarbon group) using the partial hydrolysate and/or perfect hydrolyzate which were obtained by hydrolyzing under an acid or base catalyst existence under 1.0, 1.0-5.0, or more and existence of the water of the amount preferably set to 1.0-3.0. [ for example, ] The hydrolyzate and/or perfect hydrolyzate which are obtained by hydrolyzing especially under acid-catalyst existence have the inclination which the porosity of a desiccation coat increases in order to tend to form the two-dimensional structure of cross linkage. In less than 1.0 mole ratio, the amount of an unreacted alkoxyl group increases, there is a possibility of doing the adverse effect of making the refractive index of a coat high, in being larger than 5.0 conversely, a condensation reaction progresses to it extremely quickly, and a possibility of causing gelation of a coating-material constituent is in it. In this case, hydrolysis may be carried out on which suitable conditions. For example, it can hydrolyze by agitating these ingredients and mixing at the temperature of 5 degrees C - 30 degrees C, for 10 minutes to 2 hours. Moreover, in order to make molecular weight or more into 2000 and to make the own refractive index of a matrix smaller, the obtained hydrolyzate can be made to be able to react at 40-100 degrees C for 2 to 100 hours, and desired silicone resin-M can be obtained.

[0040] Silicone resin-M is faced obtaining with a molecular weight of 2000 or more silicone resin-M especially as mentioned above.  $SiX_4$ , water, dilution thinner (for example, alcohols, such as a methanol, ethanol, and propanol), and other components (when it exists) For example, when using colloidal silica as a catalyst and a catalyst, the total quantities (namely, the amount of whole), such as a silica, are received. A hydrolysis reaction is carried out using  $SiX_4$  of an amount which serves as solid content (amount of  $SiO_2$  at the time of assuming that all Si contained in  $SiX_4$  is changed into  $SiO_2$ ) of 20 or less % of the weight of  $SiO_2$  conversion 5% of the weight or more. It is desirable especially to use the partial hydrolysate and/or hydrolyzate which are obtained. Even if the amount of  $SiX_4$  blends the water of an above-mentioned amount at less than 5 % of the weight, there is a possibility of doing the adverse effect of making high the refractive index of the matrix from which the amount of an unreacted alkoxyl group may increase and is obtained, and there is a possibility of inviting gelation of a coating-material constituent to it even if it blends the water of an above-mentioned amount with reverse if it becomes large from 20 % of the weight.

[0041] In the coating-material constituent of this invention, a cavity is formed in the interior of a coat and a hollow particle may use which suitable known hollow particle. Especially the hollow particle with desirable using it is a silica system hollow particle. The mean particle diameter and a refractive index may be as having explained previously. Specifically, the following can be used.

[0042] A hollow silica particle with a cavity can be used for the interior of a coat (shell) which consists of a silica system inorganic oxide. A silica system inorganic oxide means what includes (A) silica monolayer, the monolayer of the multiple oxide which consists of inorganic oxides other than the (B) silica and a silica, and the double layer of the (C) above-mentioned (A) layer and the (B) layer. A coat may have pore, and pore is blockaded [ porosity ], or the cavity may be sealed to the outside of a coat. As for a coat, it is desirable that they are two or more silica system enveloping layers which consist of the inside 1st silica enveloping layer and the outside 2nd silica enveloping layer. By preparing the 2nd silica enveloping layer outside, the micropore of a coat is made to blockade, eburnation of the coat can be carried out or the hollow silica particle which sealed the internal cavity can be obtained further.

[0043] As for especially the thickness of a coat, it is desirable that it is the range of 5-20nm 1-50nm. The hollow particle may not hold predetermined particle shape as the thickness of a coat is less than 1nm. On the contrary, when the thickness of a coat exceeds 50nm, the cavity in a hollow silica particle is small, consequently the rate of a cavity decreases and there is fear that decline in a refractive index is inadequate. Furthermore, as for the thickness of a coat, it is desirable that it is in the range of  $1/50 - 1/5$  of the mean particle diameter of a hollow particle. When preparing the 1st silica enveloping layer and the 2nd silica enveloping layer as a coat as

mentioned above, the range of 20–40nm is [ that what is necessary is just to make it the sum total of the thickness of these layers serve as the range of the above-mentioned 1–50nm ] suitable for the thickness of the 2nd silica enveloping layer to especially the coat by which eburnation was carried out.

[0044] In addition, the gas which permeates at the time of the solvent used when preparing a hollow silica particle in a cavity, and/or desiccation may exist. Moreover, the precursor matter for forming the cavity mentioned later may remain in the cavity. The precursor matter adheres to a coat, may remain slightly, and may occupy most in a cavity. Here, the precursor matter is porosity matter which remains after removing a part of constituent of a nuclear particle to the nuclear particle surrounded by the coat. The multiple oxide particle of the porosity which consists of inorganic oxides other than a silica and a silica is used for a nuclear particle. As an inorganic oxide, one sort of aluminum  $2O_3$ , B-2s Ce [  $O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ , and ]  $2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $MoO_3$  and  $ZnO_2$ , and  $WO_3$  grade or two sorts or more can be mentioned. As two or more sorts of inorganic oxides,  $TiO_2$ -aluminum  $2O_3$  and  $TiO_2$ - $ZrO_2$  grade can be illustrated. In addition, the above-mentioned solvent or a gas may exist also in the pore of this porosity matter. The tapetum lucidum which the volume of a cavity will increase if the amount of clearances of the constituent of the nuclear particle at this time increases, a hollow silica particle with a low refractive index is obtained, and blends this hollow silica particle and is obtained is excellent in a low refractive index at acid resistibility ability.

[0045] As mentioned above, in this invention, the mean particle diameter of a hollow silica particle is in the range of 5nm – 2 micrometers. If the effectiveness which will become a low refractive index by hollow if mean particle diameter is smaller than 5nm is small and mean particle diameter is conversely larger than 2 micrometers, transparency will get extremely bad and contribution by diffuse reflection (Anti-Glare) will become large. As an application as which having transparency with the expensive coat formed using the coating-material constituent of this invention is required, there are acid-resisting applications, such as the outermost surface of a display. For that purpose, as for the particle diameter of the hollow silica particle to be used, it is desirable that it is within the limits of 5–100nm. In addition, the particle diameter used on these descriptions is number average particle diameter by transmission electron microscope observation.

[0046] The hollow silica particle which the above manufacture approaches of a hollow silica particle are indicated by JP,2001-233611,A at the detail, can manufacture it based on the approach indicated there if the hollow silica particle which can be used for the coating-material constituent of this invention is this contractor, and is generally marketed can also be used.

[0047] In the coating-material constituent of this invention, at least one sort chosen from the organosilane which is expressed with the above  $SiX_4$  (X is the substituent which can be hydrolyzed), and which can be 4 organic-functions hydrolyzed, its partial hydrolysate, hydrolyzate, and the thing (namely, silicone resin – M) that these condensed is used as a matrix formation ingredient in one mode. Each of these ingredients is excellent in the distributed stability of a hollow silica particle. By other metallic-oxide particles or the organic system hollow particle, distributed stability is not necessarily enough and the mechanical strength of the desiccation coat obtained is in an inclination smaller than a silica system hollow particle. However, also by other metallic-oxide particles or the organic system hollow particle, when the coat outermost surface is covered with the silica system ingredient, the mechanical strength of distributed stability and a desiccation coat can be raised, and it can be suitably used in this invention in that case. Moreover, the ingredient originating in these organosilanes which can be 4 organic-functions hydrolyzed and they can make smaller the refractive index of the "film-like object" obtained as compared with the case where the resin which the organosilane which can be 3 organic-functions hydrolyzed, the organosilane which can be 2 organic-functions hydrolyzed, its partial hydrolysate, hydrolyzates, and these silanes condense and produce is used as a matrix formation ingredient, and can make crosslinking density of a coat higher further.

[0048] As a desirable organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed, using it as a matrix formation ingredient of the coating-material constituent of this invention can mention 4 organic-functions alkoxysilane expressed with the following formula (2).

[0049]

[Formula 3]

Si (OR)<sub>4</sub>                      式 (2)

[0050] Although it is not limited especially if "R" of the alkoxy group "OR" in the above-mentioned chemical formula (2) is a univalent hydrocarbon group, the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-8 is suitable. For example, alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a PEPUCHIRU radical, and an octyl radical, etc. can be illustrated. Among the alkyl groups contained in an alkoxy group, about three or more things, a carbon number may be a straight chain-like thing like n-propyl group and n-butyl, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl radical, and t-butyl.

[0051] In preparing silicone resin-M using organosilanes which can be 4 organic-functions hydrolyzed, such as 4 organic-functions alkoxy silane, the organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed is hydrolyzed and (partial hydrolysis is also included hereafter) condensed. Although especially the weight average molecular weight of silicone resin-M obtained is not limited here, in order to obtain the larger mechanical strength of the coat obtained by fewer silicone resin-M of a rate, as for weight average molecular weight, in a coating-material constituent, it is desirable that it is in the range of 200-2000. When there is a possibility that it may be inferior to the coat organization potency force when weight average molecular weight is smaller than 200, and 2000 is exceeded conversely, there is a possibility that it may be inferior to the mechanical strength of a coat, but in order to make the own refractive index of a matrix small for the application which does not need so big a mechanical strength, 2000 or more molecular weight is effective. In addition, molecular weight can be measured using GPC so that it may mention later.

[0052] Silicone resin-M generally obtained by hydrolyzing and condensing the organosilane SiX<sub>4</sub> which can be 4 organic-functions hydrolyzed is condensed and macromolecule-ized by intramolecular after the unreacted radical X, i.e., the substituent which can be hydrolyzed, has remained in part (oligomerization is included). When forming a coat using the coating-material constituent of this invention, even if it has the substituent with the unreacted matrix in which the unreacted radical remains to the intramolecular, consequently silicone resin-M as a matrix formation ingredient is formed. Since an unreacted radical is decomposed when heat-treating the coat obtained by drying at the temperature exceeding 300 degrees C and obtaining a hardening coat, it does not have an adverse effect on the refractive index of the hardening coat obtained eventually. Without decomposing heat treatment, degrees C [ 50-300 ], for example, when 50 degrees C - 150 degrees C are especially performed comparatively at low temperature so that it may be 50 degrees C - 120 degrees C, an unreacted radical may remain in a hardening coat, consequently has a possibility of doing the adverse effect that the refractive index as a matrix becomes high.

[0053] If this is taken into consideration, will use the organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed as a matrix formation ingredient in the condition of having hydrolyzed more nearly thoroughly than a partial hydrolysate. Or silicone resin-M is prepared using the thing in the condition of having hydrolyzed thoroughly. Since a matrix formation ingredient generally becomes a with a molecular weight of 2000 or more polymeric material when using perfect hydrolyzate although it is more desirable to use it as a matrix formation ingredient, the mechanical strength of the desiccation coat obtained is not necessarily enough. In this case, it is effective in the application which does not need so big a mechanical strength like [ except the outermost surfaces, such as a display, ]. Perfect hydrolyzate is the extant radical which a coat may have when a coat is formed using this perfect hydrolyzate, since it has only - OH radical at the molecule end. - Since it is set only to OH, the front face of this coat becomes the thing excellent in the hydrophilic property, and a surface waterdrop contact angle becomes small.

[0054] Silicone resin-M of molecular weight 600-2000 is effective in especially the application that needs a big mechanical strength, and a partial hydrolysate can be used for obtaining silicone resin-M of this molecular-weight range. Such silicone resin - The own refractive index of a

matrix formed from M is silicone resin of low molecular weight, although it becomes larger than the case where silicone resin-M obtained from perfect hydrolyzate is used. - The desiccation coat formed from M is in the inclination for porosity to become higher. consequently, even if the ratio of the hollow silica particle / silicone resin-M condensate (namely, binder) occupied in a desiccation coat becomes high, and the refractive index of a coat becomes small therefore, it is possible to maintain the mechanical strength of a coat. In the case where with a molecular weight of 2000 or more silicone resin-M is used, a mechanical strength may not be expectable irrespective of the ratio of a hollow silica particle / silicone resin-M condensate.

[0055] In the application which does not specifically need so big a mechanical strength in the coating-material constituent of this invention Silicone resin used for a matrix formation ingredient - as M It is desirable to use that from which 20 degrees or less of surface waterdrop contact angles of the hardening coat which applied, dried this so that the thickness of a paint film might become 100nm on the front face of a quartz-glass base material, and was heat-treated and obtained at 100 degrees C become 10 degrees or less (the minimum on parenchyma is 0 degree) preferably. Namely, if such silicone resin-M is used as a matrix formation ingredient Even if it processes a coat at low temperature, unreacted radicals other than -OH cannot remain, but it can control easily that the refractive index of a hardening coat rises. On the contrary, in using silicone resin-M to which the above-mentioned surface waterdrop contact angle will exceed 20 degrees, when not heat-treating a coat at higher temperature, it may become difficult to control lifting of the refractive index of a hardening coat. Moreover, when using with a molecular weight of 2000 or less silicone resin-M, even if it measures a surface waterdrop contact angle by the above approaches, a surface waterdrop contact angle does not become 20 degrees or less. It is because the unreacted radical remains in a matrix. Although the waterdrop contact angle of the coat formed from the coating-material constituent of this invention changes with rates of the class of hollow particle to be used, the class of silicone resin-M, its molecular weight, and a hollow particle / silicone resin-M condensate For example, when a hollow silica particle is used as a hollow particle and silicone resin-M obtained from the partial hydrolysate of 4 organic-functions alkoxysilane and/, or hydrolyzate as a matrix formation ingredient is used, When the molecular weight of silicone resin-M is larger than 2000 and the waterdrop contact angle of an above-mentioned silicone resin-M independent desiccation coat is 20 degrees or less The surface waterdrop contact angle of a hardening coat becomes 20 degrees or less comparatively irrespective of the temperature of the hollow silica particle / silicone resin-M in a coating-material constituent which heat-treats a coat. Moreover, when the molecular weight of silicone resin-M is 2000 or less Although the surface waterdrop contact angle of a hardening coat will become 20 degrees or less irrespective of the rate of the hollow silica particle / silicone resin-M in a coating-material constituent if a coat is heat-treated at an elevated temperature 300 degrees C or more under an oxidizing atmosphere If heat treatment temperature is 300 degrees C or less in temperature, unless the rate of the hollow silica particle / silicone resin-M in a coating-material constituent is 60/40 or more, the waterdrop contact angle of a hardening coat does not tend not to become 20 degrees or less.

[0056] In the coating-material constituent of this invention, the amount of a hollow particle and the amount of a matrix formation ingredient which are contained Although you may be which suitable rate, generally The weight ratio (namely, hollow particle weight / matrix formation ingredient weight) to the matrix formation ingredient of the weight of a hollow particle [ when it is desirable that it is 30 / 70 - 95/5 for example, it uses silicone resin-M ] when the molecular weight of silicone resin-M is larger than 2000 It is more desirable that it is 30 / 70 - 60/40, and when the molecular weight of silicone resin-M is 2000 or less, it is more desirable that it is 70 / 30 - 90/10.

[0057] In addition, the refractive index of a coat can be reduced, so that there are many rates of the hollow particle (for example, hollow silica particle) occupied in a coat, but on the other hand the mechanical strength of a coat falls. Therefore, it is necessary to raise the mechanical strength of a coat by making [ many ] the rate of a hollow silica particle with the matrix formation ingredient which became few rates relatively. For that purpose, when carrying out condensation of these on the occasion of formation of a coat when using silicone resin-M of the

condensation nature originating in the alkoxysilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed, or it as a matrix ingredient (when the molecular weight of silicone resin-M is 2000 or less especially), and forming a matrix, the crosslinking density can be raised.

[0058] In order to prepare a matrix formation ingredient, a silane compound (1) and when hydrolyzing especially organosilanes which can be 4 organic-functions hydrolyzed, such as 4 organic-functions alkoxysilane, a catalyst may be used if needed. Although especially the catalyst to be used is not limited, the point which the condensation compound tends to porosity-ize by the partial hydrolysate and/, or hydrolyzate obtained tending to become the two-dimensional structure of cross linkage, and the point of shortening the time amount which hydrolysis takes to its acid catalyst (or acid catalyst) is desirable. Especially as such an acid catalyst, although not limited, organic acids (for example, an acetic acid, a chloroacetic acid, a citric acid, a benzoic acid, a dimethyl malonic acid, formic acid, a propionic acid, a glutaric acid, a glycolic acid, a maleic acid, a malonic acid, toluenesulfonic acid, oxalic acid, etc.), inorganic acids (for example, a hydrochloric acid, a nitric acid, a halogenation silane, etc.), and acid sol-like fillers (for example, acid colloidal silica, an oxidization titania sol, etc.) can be mentioned, and more than these one sort or they can be used, for example When hydrolysis of an alkoxide may be warmed if needed (for example, when it does not need so big a mechanical strength), may be performed and promotes a hydrolysis reaction over 2 - 100 hours under 40-100-degree C conditions especially, it can lessen an unreacted alkoxide radical infinite, consequently the own refractive index of a matrix formation ingredient falls and is desirable. When it separates from an above-mentioned temperature requirement and the above-mentioned time amount range and hydrolyzes, there is a possibility that an unreacted alkoxide radical may remain. In addition, the base catalyst (or basic catalyst) of the water solution of the hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide and a calcium hydroxide, or alkaline earth metal, aqueous ammonia, the water solution of amines, etc. may be used instead of the above-mentioned acid catalyst. However, since it is easy to form three-dimension bridge formation, the porosity of a desiccation coat becomes low and it is easy to gel when using a base catalyst, the acid catalyst is more desirable. The coating-material constituent of this invention may include such a hydrolysis catalyst, when it has the substituent which can be hydrolyzed as a matrix formation ingredient.

[0059] the coating-material constituent of this invention -- an above-mentioned hollow particle -- it comes to contain a hollow silica particle and an above-mentioned matrix formation ingredient preferably In addition, as for a coating-material constituent, it is desirable that the mixture of water or water, and other liquids is included from a point with to apply to a base material and to form a paint film and desirable hydrolysis of a matrix formation ingredient partial at least taking place. As such other liquids, there is a hydrophilic organic solvent, for example and diethylene-glycol derivatives, such as ethylene glycol derivatives, such as low-grade fatty alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol (IPA), n-butanol, and isobutanol, ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, a diethylene glycol, and the diethylene-glycol monobutyl ether, diacetone alcohol, etc. are contained in it. Moreover, one sort chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Furthermore, it can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort or two sorts or more of things, such as toluene, a xylene, a hexane, heptane ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, can be used.

[0060] A matrix formation ingredient can be classified into the following three modes (a), (b), and (c) in the coating-material constituent of this invention.

[0061] (a) one mode -- a matrix formation ingredient -- an above-mentioned silane compound (1) -- (desirable -- the organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed -- it is alkoxysilane) which can be 4 organic-functions hydrolyzed more preferably. In this case, while preparing a coating-material constituent, and/or while applying to a base material after preparation and drying a paint film, a silane compound (1) is condensed under existence of water, and forms a matrix. In addition, "preparation" means blending the constituent of a coating-material constituent and mixing.

[0062] (b) another mode -- a matrix formation ingredient -- a siloxane (Pori) compound (2) -- (-



— it is condensation nature silicone resin—M) preferably. In this case, while preparing a coating-material constituent, and/or while applying to a base material after preparation and drying a paint film, a siloxane (Pori) compound (2) is condensed under existence of water, and forms a matrix. In addition, extent which condensation produces is smaller than the above-mentioned mode in which a silane compound (1) is contained as a matrix formation ingredient.

[0063] (c) further — another mode — a matrix formation ingredient — a siloxane (Pori) compound (1) — (— it is silicone resin—M) preferably and this compound is a compound which does not have substantially the substituent which can be hydrolyzed [ a hydroxyl group or ], either. In this case, a siloxane (Pori) compound (1) forms a porous matrix, without condensing, while preparing a coating-material constituent, and while applying to a base material after preparation and drying a paint film.

[0064] With the coating-material constituent of this invention, the coat obtained has a hollow particle and a porosity matrix, and the voidage consists in 40 – 60% of range more preferably 30 to 80% 10 to 95%. Especially, when it is large voidage, the coat which has a low refractive index especially can be formed. In case a coating-material constituent is prepared, the voidage of the above-mentioned range can be attained by changing various formulas of the hollow particle to blend and a matrix formation ingredient. With voidage, by XPS (X-Ray phot electron SUPEKUTOROSUKOPII), the element kind and average element rate which exist as a solid-state in a coat are measured, and true-density:ds of the solid-state section is computed from the rate here. In addition, although hydrogen is not detected, since atomic weight is small, you may ignore. Moreover, the thickness of a coat is measured by the ellipsometer and the weight of a coat is found further. In order to lessen a measurement error, as a substrate, 300mm angle extent and the thickness of the coat to form have [ aluminum foil and substrate size ] desirable about 1 micrometer. It sees from the thickness and area of a coat, and asks for the volume of a coat, and apparent-density:df of a coat is computed from the weight of a coat, and the appearance volume of a coat. Voidage is computed based on the following formula.

[0065]

[Equation 1]

$$ds \times (1 - \text{空隙率} / 100) = df$$

[0066] In addition, voidage is also changeable by adding other components if needed.

[0067] Moreover, when the above (a) and the matrix formation ingredient of the mode of (b) are included, as for the coating-material constituent of this invention, it is desirable to include the curing catalyst which constructs a bridge in a matrix formation ingredient. A coating-material constituent is applied to a base material by this, and in case a paint film is formed and it dries, a condensation reaction is promoted, and the crosslinking density in a coat becomes high and it is effective in the ability to raise the water resisting property and alkali resistance of a coat. Metal chelate compound (for example, Ti chelate compound, Zr chelate compound, etc.), an organic acid, etc. are contained in such a curing catalyst. Metal chelate compound is effective especially when a matrix formation ingredient prepares 4 organic-functions alkoxysilane in a raw material.

[0068] Especially a desirable curing catalyst is an organic zirconium, and it is desirable especially to use it in respect of the effectiveness of the above curing catalysts. Especially as an organic zirconium, although not limited, it is expressed with general formula  $ZrO_nR_{2m}(OR_1)_p$  (for m and p, the integer of 0–4 and n are 0 or 1, and  $2n+m+p=4$ ), and the functional group (R1) of the alkoxyl group in this chemical formula (OR1) can use the same thing as a formula (2), for example. Moreover, as R2, what is  $C_5H_7O_2$ , for example (acetylacetonate complex), and the thing (ethyl acetoacetate complex) which is  $C_6H_9O_3$  can be mentioned. If R2 are taken for R1, the thing the same or of a different kind may exist in one molecule. Especially as an organic zirconium, if either is used at least among Zr  $(OC_4H_9)_4$ , Zr  $(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ , and Zr  $(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)$ , the mechanical strength of a coat can be raised further. For example, although the mechanical strength of this coat may be insufficient if a coat is formed using a siloxane (Pori) compound (2), for example, a coating-material constituent with few rates of silicone resin—M obtained by condensing the alkoxysilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed, to a hollow silica particle, the mechanical strength of a coat can be raised by adding



an organic zirconium. Moreover, after applying this coating-material constituent to a base material, this is dried at 100 degrees C which is low temperature comparatively, and the hardening coat heat-treated and obtained at that temperature obtains a coat without adding an organic zirconium, and it has after that the reinforcement of usually same extent as the case where it is heat-treated at the elevated temperature exceeding 300 degrees C.

[0069] Moreover, as for the addition of an organic zirconium, it is desirable that it is 0.1 – 10 % of the weight to the solid content whole quantity in a coating-material constituent in  $ZrO_2$  conversion. At less than 0.1 % of the weight, there is a possibility that a coating-material constituent will gel if there is a possibility that the effectiveness according [ an addition ] to an organic zirconium may not be seen and it exceeds 10 % of the weight conversely, or condensation etc. may take place. In addition, solid content is weight [ of the heating residue ] % to the total weight of a coating-material constituent, and this heating is carried out under an oxygen ambient atmosphere at the temperature (generally 300 degrees C is sufficient) of 300 degrees C or more. A hollow particle is a hollow silica particle, and when a matrix formation ingredient is a silicon compound and the heating residue generates from these two ingredients, the amount of solid content can be calculated from the preparation weight of an empty capsid, and the condensation-compound equivalent weight (for example, weight of noting that it is  $SiO_{1.5}$  in the case of the weight of noting that existing Si is  $SiO_2$  in the case of tetra-alkoxysilane, and trialkoxysilane) of a matrix formation ingredient.

[0070] As for the coating-material constituent of this invention, it is desirable that the particle which is not hollow, for example, a silica particle, (only henceforth a "silica particle") is included. By making such a particle live together, the mechanical strength of the coat formed can be raised and surface smooth nature and crack-proof nature can also be improved further.

[0071] Especially as a gestalt of the above-mentioned silica particle, it may not be limited and fine-particles-like a gestalt or a sol-like gestalt is sufficient. Although it is not especially limited when using a silica particle as a sol-like gestalt, i.e., colloidal silica, the colloidal silica distributed to the organic solvent of the hydrophilic property of moisture powder colloidal silica or alcohol can be used, for example. Generally, such colloidal silica contains the silica as solid content 20 to 50% of the weight, and can determine silica loadings from this value.

[0072] Here, when using moisture powder colloidal silica, the water which exists \*\*\*\*\* [ except solid content ] in this colloidal silica is applicable to hydrolysis of a silane compound (1), for example, the organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed. Therefore, it is necessary to add the water of water-dispersion colloidal silica to the amount of the water in the case of this hydrolysis. Water-dispersion colloidal silica is made from water glass, and it can usually use a commercial item, receiving it easily.

[0073] Moreover, organic solvent distribution colloidal silica can be easily prepared by permuting the water of the above-mentioned moisture powder colloidal silica by the organic solvent. Such organic solvent distribution colloidal silica as well as moisture powder colloidal silica can use a commercial item, receiving it easily. In organic solvent distribution colloidal silica, the class of organic solvent which colloidal silica is distributing Although not limited especially, for example A methanol, ethanol, Low-grade fatty alcohol, such as isopropanol (IPA), n-butanol, and isobutanol Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, Hydrophilic organic solvents, such as diethylene-glycol derivatives, such as a diethylene glycol and the diethylene-glycol monobutyl ether, and diacetone alcohol, can be mentioned, and one sort chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Furthermore, it can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort or two sorts or more of things, such as toluene, a xylene, a hexane, heptane ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, can be used.

[0074] Moreover, as for the addition of that whose particle of non-hollow, i.e., the interior of a coat, is not a cavity, for example, the above-mentioned silica particle, it is desirable that it is 0.1 – 30 % of the weight to the solid content whole quantity in a coating-material constituent. At less than 0.1 % of the weight, when there is a possibility that the effectiveness by addition of this silica particle may not be seen and it exceeds 30 % of the weight conversely, there is a possibility

of doing the adverse effect which makes the refractive index of a coat high.

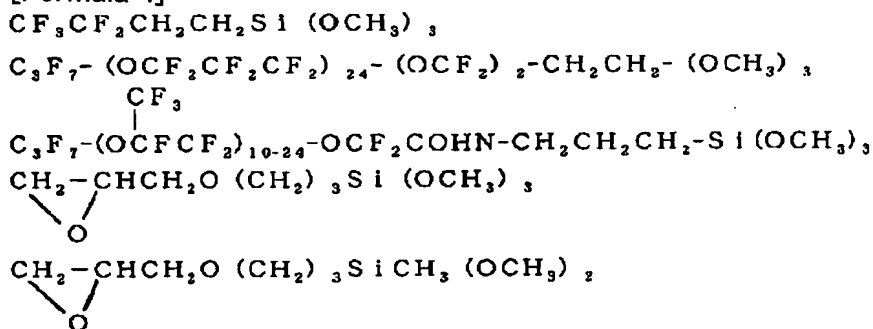
[0075] Moreover, since the coating-material constituent of this invention will form the coat which has a low refractive index, this coat may wear a color. In that case, the color of a coat can be adjusted if the coloring matter compound is made to contain in a coating-material constituent beforehand. As a coloring matter compound, there is especially no inorganic and organic definition, and it should just carry out optimum dose addition of what is marketed so that it may become the color tone for which it asks in the range which does not have big effect on the refractive index of a coat.

[0076] The coating-material constituent of this invention may contain the silane coupling agent further. When forming a coat in a base material by including a silane coupling agent using the coating-material constituent of this invention, the adhesion between a base material and a coat improves. Moreover, there is effectiveness which also gives water repellence to the front face of a desiccation coat, especially a hardening coat. In order to give water repellence to the front face of a desiccation coat, especially a hardening coat, especially desirable silane coupling agents are a thing containing a fluorine atom, and the so-called fluorine system silane coupling agent. However, since the effectiveness that the silane coupling agent containing a fluorine atom raises the adhesion between coats with a base material is not expectable, it is desirable to use it, using together with silane coupling agents other than a fluorine system. Since it is the main object that the fluorine system silane coupling agent in the coating-material constituent of this invention gives water repellence to a coat front face, shift and carrying out orientation and condensing on a coat front face on a front face, at the time of coat formation have a fluorine system silane coupling agent desirable [ a matrix formation ingredient ] at the time of coat formation, without not to copolymerize being more desirable and copolymerizing.

[0077] The following can be mentioned as an example of a desirable silane coupling agent.

[0078]

[Formula 4]



[0079] Especially two next silane coupling agents raise adhesion.

[0080] The coating-material constituent of this invention may contain the optical semi-conductor particle further. although the optical semi-conductor of an optical response mold, for example, an ultraviolet radiation response mold, and the so-called photocatalyst are excited by optical exposure and generate active species, such as active oxygen, since oxidizing power is very strong, the active species offers the effectiveness (the so-called antifouling stain effectiveness — “— self clean”) which can carry out decomposition clearance of the organic dirt (for example, fingerprint “it is generally oleic acid”) adhering to a coat front face. Moreover, such an optical semi-conductor offers the effectiveness which forms — OH radical in a coat front face, and makes a front face a super-hydrophilic property. The effectiveness of this latter has the advantage of giving an antistatic function (function carried out it being hard to make dust and dust adhering) on the surface of a coat. A coat can be provided with such effectiveness when the coating-material constituent contains the optical semi-conductor particle.

[0081] The particle of a light response mold semi-conductor is contained in an especially desirable optical semi-conductor particle, and this is the particle of the semiconductor materials (for example, the type in which the TiO<sub>2</sub> grade carried out the metal dope, the oxygen defective type of TiO<sub>2</sub>, a TiO<sub>2</sub> rutile type, a TiO<sub>2</sub> nitrogen-purge type, etc.) called the so-called light

response mold photocatalyst. In that case, the indoor illumination light or in a display, the above-mentioned antifouling stain effectiveness and an above-mentioned antistatic function are discovered from luminescence from the interior of a display. What is necessary is just to choose an optical semi-conductor kind and an amount suitably so that the antifouling stain level and antistatic level which are demanded can be demonstrated although especially an addition does not have definition. since an optical semiconductor material is generally a high refraction ingredient, that it is included makes the refractive index of a coat increase -- things -- it is \*\* and a smaller amount is desirable. If initial-complement addition of the optical semiconductor material is carried out in order to demonstrate sufficient antifouling stain level and antistatic level, when the refractive index of a coat will rise extremely, the device of changing the configuration of an optical semi-conductor particle in midair is required.

[0082] Moreover, a matrix is silicone resin when adding an optical semi-conductor particle. - It is desirable to choose from the thing and perfluoro resin which are formed from M, and even when it is any, the one where the content of Si or F element is larger is desirable. This is the decomposition effectiveness of an optical semi-conductor, and association of those other than Si- and F- is for being cut and deactivating the capacity as a binder. On the contrary, when using silicone resin-M as a matrix formation ingredient, it is also possible to lower the refractive index of a hardening coat by introducing into a matrix formation ingredient the organic functional group which makes a subject C-C association which tends to be decomposed into a part of molecular structure by the decomposition effectiveness of an optical semi-conductor.

[0083] The coating-material constituent of this invention may contain the porosity filler further. Such fillers may be which gestalten, such as a thing of for example, a hollow gestalt, a thing which has micropore, and a thing which has macro pore. Although especially construction material is not limited, it may be the thing of the quality of organic, for example, and may specifically be the filler of the ingredient of a carbon system and a fluorine system. By adding to the coating-material constituent of this invention, as for such a filler, it is desirable to make the refractive index of the coat obtained low, and what is the structure of bringing about such effectiveness is desirable. Specifically, it is an organic material (for example, on a fluorine system ingredient and a concrete target). PTFE (polytetrafluoroethylene resin), PFA (ethylene tetrafluoride-perfluoro alkoxy-ethylene copolymerization resin), FEP (fluorinated ethylene-propylene copolymer), ETFE (ethylene-tetrafluoroethylene copolymer), PCTEE (polychlorotrifluoroethylene resin copolymer), ECTFE (ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer), Fillers, such as a hollow particle which consists of coats, such as PVDF (poly vinylidene fluoride) and PVF (polyvinyl fluoride), a silica aerogel particle, a meso porous silica particle, and a carbon nanotube, can be illustrated.

[0084] Moreover, the coating-material constituent of this invention may contain the filler of a metal fluoride further from a viewpoint which makes the refractive index of the coat obtained low. Specifically, the filler of  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}$ , and  $\text{MgF}_2$  grade can be illustrated. Moreover, a matrix formation ingredient is silicone resin. - When consisting of M (especially the partial hydrolysate or hydrolyzate of 4 organic-functions alkoxy-silane), in order to raise the mechanical strength of dispersibility and a hardening coat more, what has covered the front face of a metal fluoride filler with the silica is more desirable.

[0085] The coating-material constituent of this invention may contain the conductive ingredient further. Such a conductive ingredient may be which gestalten, for example, may be gestalten, such as a particle, a fiber, and a whisker. As for a conductive ingredient, what has an antistatic function, an electromagnetic wave absorption function, etc. is desirable. a conductive ingredient -- the metal of Au, Ag, Pt, Cu, and nickel, and ITO (tin dope indium oxide), ATO (antimony dope tin oxide) and  $\text{ZnSb}_2$  -- it may be made of carbon system ingredients, such as metallic oxides, such as  $\text{O}_6$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{TiO}_2\text{-X}$  (x is larger than 0 and is less than two numeric value.), carbon black, and graphite. [ for example, ] By containing such a conductive ingredient, the function of a conductive ingredient proper is added to the base material which applies a coating-material constituent. A color tone amendment function can also be simultaneously given to the application (for example, light filter for PDP) to which the need of the color tone amendment is carried out simultaneously. Furthermore, since conductive metallic oxide also has an infrared

electric shielding function, it can give simultaneously an antistatic function, an electromagnetic wave absorption function, a color tone amendment function, and an infrared electric shielding function. Although especially an addition is not limited, like an optical semi-conductor, generally a conductive ingredient is a high refraction ingredient, and since it becomes in the direction which gathers the refractive index of a coat, a smaller amount is desirable [ an ingredient ]. In order to fully demonstrate an antistatic function and an electromagnetic wave absorption function, when initial-complement addition is carried out and the refractive index of a coat rises extremely, the device of changing the configuration of a conductive ingredient in midair is required.

[0086] Moreover, to the coating-material constituent of this invention, leveling material and a viscosity controlling agent can also be added if needed.

[0087] And the coating-material constituent concerning this invention can be obtained by adding a hollow silica particle into a matrix ingredient like silicone resin-M mentioned above, and adding the component of above others if needed further. Although especially the weight rate with other solid content is not limited, it is desirable that it is the range of solid content = 99 / 1 - 70/30 of sum total solid content/and others of a hollow silica particle and a matrix ingredient, and it is [ in / at this time / a coating-material constituent ] more desirable that it is 99 / 1 - 80/20.

When there is more other solid content than 30, there is a possibility that it may become difficult to obtain the mechanical strength of a coat. In addition, other solid content means the amount which deducted the solid content originating in the sum total solid content of a hollow silica particle and a matrix ingredient from the solid content explained previously.

[0088] In addition, in diluting with an organic solvent or water if needed, and preparing a coating-material constituent, the coating-material constituent obtained as mentioned above may dilute each component with an organic solvent, water, etc. if needed beforehand, and can call these dilution thinner. Especially as an organic solvent at the time of diluting, although not limited For example, a methanol, ethanol, isopropanol (IPA), Low-grade fatty alcohol, such as n-butanol and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivatives, such as the diethylene-glycol monobutyl ether, diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Furthermore, it can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort or two sorts or more of things, such as toluene, a xylene, a hexane, heptane ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, can be used.

[0089] And the coating-material constituent prepared as mentioned above can be applied on the surface of a base material, a paint film can be formed, and the coat of a low refractive index can be obtained by drying this paint film, therefore the article with which the coat which has a low refractive index was formed in the front face, i.e., a paint article, can be obtained. Thus, when forming a coat, rather than a gaseous-phase method or a liquid phase process, the coat of a large area can be obtained easily and coat formation speed can be raised.

[0090] Especially as a base material which forms the coat by the coating-material constituent, although not limited, the organic system base material represented by the inorganic system base material represented by glass, a metal base, a polycarbonate and polyethylene terephthalate, acrylic resin, a fluororesin, triacetyl cellulose, and polyimide resin can be mentioned, for example. The shape of tabular or a film etc. can be mentioned as a configuration of a base material. Such a base material may be independent and the laminating of the dissimilar material may be carried out. Furthermore, at least one or more layers may be beforehand formed in the base material front face for another layer. For example, an ultraviolet curing mold rebound ace court layer, an electron ray hardening mold rebound ace court layer, and a heat-curing mold rebound ace court layer are mentioned as another layer. The construction material of a rebound ace court layer is divided roughly into the organic resin system and silicone resin system which make acrylic resin and urethane resin a subject. Moreover, it is also possible by adding an above-mentioned antistatic agent, coloring matter, etc. in a rebound ace court layer to give an electromagnetic wave shielding function, an antistatic function, an infrared electric shielding function, and a color tone amendment function. Furthermore, in a rebound ace court layer, the particle of a large drop

child system (1 micrometers or more) can be added, and the function of AG (anti-glazing) can also be given. If the refractive index of a rebound ace court layer becomes high, a refractive-index difference with the low refraction hardening coat formed on it becomes larger, and low reflexivity and high permeability can be attained more. It cannot be overemphasized that can add an antistatic agent and coloring matter on a base material film, and the same function can be given.

[0091] Moreover, in the coating-material constituent of this invention, when using silicone resin-M (especially the partial hydrolysate or hydrolyzate of 4 organic-functions alkoxysilane) as a matrix formation ingredient, in order that containing a silane coupling agent and a metallic-oxide (especially SiO<sub>2</sub>) particle in the layer [ directly under ] of a coat may raise adhesion with a hardening coat, it is desirable. Of course, it cannot be overemphasized that that the binder component of the layer located directly under a coat is silicone system resin makes adhesion raise.

[0092] Moreover, 1 or the layer beyond it may be formed on the coat formed with the coating-material constituent of this invention. in order to make stain-resistant [ surface ] (water-repellent: -- easy -- clean) give, specifically, the hydrophobic layer formed by water-repellent finish of the fluoridization, water-repellent siliconization, etc. is mentioned. There are the approach of applying a fluorine system and a silicone system coupling agent and the approach of making it adhere by vacuum evaporatio~~no~~ in a water-repellent finish. The thickness of the hydrophobic layer needs to set all to 50nm or less so that there may be no effect in an echo and a transparency property. Moreover, in order to make stain-resistant [ surface ] (resolvability, i.e., a self clean function) give, as for the formation approach, the liquid method of application, vacuum deposition, a spatter, and a CVD method are mentioned that what is necessary is just to form the coating layer containing an optical semi-conductor. Even in this case, it is necessary to set that thickness to 50nm or less so that there may be no effect in an echo and a light transmission property.

[0093] Moreover, in order to raise the transmission of a transparent electrode, it may be desirable to form a coat with the coating-material constituent of this invention between a transparent electrode and a base material. Generally, although a transparent electrode consists of ITO and IZO, any of vacuum evaporatio~~no~~, a spatter, and spreading (spreading of the coating-material constituent which ITO or an IZO particle distributed in the binder) are sufficient as that formation approach, in this case, there is no limit in the thickness of a transparent electrode, and thickness from which required resistance is acquired can be chosen to the application of a transparent electrode.

[0094] furthermore, it excelled in forming a high refractive-index layer on the coat formed with the coating-material constituent of this invention -- an increase -- an echo -- the film (namely, film with many light reflexes) -- it can form. if the laminating of the coat and high refraction layer (with ingredient definition and no definition of the formation approach) by this invention coating-material constituent is carried out one by one on [ various ] a reflecting plate base material and the outermost front face becomes a high refraction layer -- an increase -- an echo -- the film -- it becomes.

[0095] In addition, in case a coating-material constituent is applied on the surface of a base material, it is desirable to wash the front face of a base material a front so that a coat may be formed in homogeneity, or so that the adhesion of a coat and a base material may improve. As the approach of front washing, alkali cleaning, \*\*\*\*-ized ammonium washing, plasma washing (the reduced pressure plasma and the atmospheric pressure plasma are included), UV ozone washing, cerium oxide washing, washing by corona discharge, etc. can be mentioned.

[0096] Moreover, in applying a coating-material constituent on the surface of a base material, especially the approach is not limited, but For example, brush coating, a spray coat, immersion (DIP coat), a roll coat, A gravure coat, a micro gravure coat, a flow coat, a curtain coat, The various usual methods of application, such as a knife coat, a spin coat, a table coat, a sheet coat, a sheet coat, a die coat, a bar coat, a reverse coat, and a cap coat, the approach of applying in the shape of [ using an ink jet coating machine ] a pattern, etc. can be chosen.

[0097] After drying the coat formed on the surface of the base material, heat-treating to this is

desirable. By this heat treatment, the mechanical strength of a coat can be raised further. Especially the temperature in the case of heat treatment is not limited. In addition, the coat after heat treatment is called "the hardening coat (hardenedcoating)" through this description in the semantics of the coat which became hard.

[0098] In the coating-material constituent of this invention, dilution thinner is used with a hollow particle and a matrix formation ingredient, the coating-material constituent is applied to a base material, and after forming the coat which has siloxane association by forming a paint film and drying, the coat which removes an unnecessary substituent etc. and is substantially formed from SiO<sub>2</sub> (refractive index 1.47) can be formed by heat-treating under an oxidizing atmosphere. Moreover, the field where the stability of a matrix improved, and the mechanical strength improved, and the substituent existed by such heat treatment is changeable into an opening. Furthermore, it can be made to reach to final mechanical reinforcement by heat treatment for a short time.

[0099] It is necessary to process such heat treatment at an elevated temperature 300 degrees C or more about a certain kind of silicon compound, and in heat treatment of temperature lower than it, into a hardening coat, an unreacted radical, for example, an alkoxide radical, can remain, and a refractive index may be reduced to 1.47. However, about another silicon compound which is mentioned later, there are dramatically few 100-300-degree C radicals on which low-temperature heat treatment also remains comparatively, for example, and it is possible to attain 1.47, the refractive index near it, or 1.47 or less.

[0100] for example, the case where a coat is formed using the coating-material constituent which uses silicone resin-M formed from 4 organic-functions alkoxy resin as a matrix formation ingredient -- low temperature -- 100-300 degrees C is more preferably heat-treated at 50-150 degrees C for 5 to 30 minutes. Thus, since an equivalent mechanical strength can be substantially obtained with the case where it heat-treats at an elevated temperature even if it heat-treats at low temperature, it becomes possible in this case to reduce the formation cost of a coat. Moreover, it is lost like [ in heat treatment by the elevated temperature ] that the class of base material is restricted. And since thermal conductivity is low in the case of a glass base material, lifting and cooling of temperature can take time amount and heat treatment by the elevated temperature can speed up a process speed conversely by heat treatment by low temperature to a process speed becoming slow, more for example.

[0101] Moreover, although the thickness of the coat formed on the surface of a base material can be suitably chosen according to an activity application, the object, etc. and is not limited especially, in order to control that a crack occurs on a coat, the range of 0.01-0.5 micrometers is more desirable [ thickness / its range of 0.01-10.0 micrometers is desirable, and ].

[0102] A deer is carried out, and if the coating-material constituent concerning this invention is used, the coat which has a low refractive index can be formed easily. although it changes with the classes and amounts of an ingredient to be used, if the coating-material constituent of this invention is used -- the refractive index of a coat -- general -- 1.10-1.40 -- it is preferably set to 1.25-1.35. for example, the case of the coating-material constituent which uses a hollow silica particle (coat ingredient: silica) with 5-10nm [ in coat thickness ], and a pitch diameter of 30-100nm as a hollow particle, and uses 4 organic-functions silicone resin-M as a matrix formation ingredient -- the refractive index of a hardening coat -- 1.10-1.40 -- desirable -- 1.10-1.35 -- it is more preferably made to 1.20-1.30. [ for example, ]

[0103] The coat which can be formed with the coating-material constituent of this invention is suitable for an acid-resisting application. For example, when the refractive index of a base material is 1.50 or less, it is effective for a refractive index to form 1.50 or more coats in the front face of this base material, and to make this into the middle class and to form the coat by the coating-material constituent concerning this invention in this middle class's front face further. The coat for forming an interlayer can be formed using a well-known high refractive-index ingredient, and the difference of a refractive index with the coat by the coating-material constituent which is applied to this invention with [ this interlayer's refractive index ] 1.50 [ or more ] becomes large, and the acid-resisting base material excellent in acid resistibility ability can be obtained. Moreover, in order to ease coloring of the coat of an acid-resisting base

material, an interlayer may be formed in two or more layers from which a refractive index differs. As an application of acid resisting, the application to the mirror of a display, various lenses (the outermost surface, a light filter, protection filter, etc.), and an automobile and glass (inner surface of a rearview mirror, a windshield, side glass, and rear glass etc.), the glass for the other cars of those, building-materials glass, a screen, etc. can be mentioned, for example. Therefore, this invention also offers these articles that have the coat formed with the above-mentioned coating-material constituent as a paint article.

[0104] Moreover, as a special acid-resisting application, although photolithography is generally used for pattern formation, such as semiconductor circuit formation, formation of a light filter, and a transparent electrode, ultraviolet laser is used as the light source for more detailed pattern formation. An antireflection film is needed in order that detailed-ization of a pattern may do [ the reflected light of ultraviolet laser ] an adverse effect. Since the coat obtained with the coating-material constituent of this invention can also be applied and especially the above-mentioned silicone range as a hollow silica particle and a matrix ingredient does not have absorption in an ultraviolet area, such a coat is effective in the outstanding detailed pattern formation.

[0105] Moreover, the coating-material constituent concerning this invention can manufacture components, such as an LED back light of the liquid crystal display excellent in the ejection effectiveness of light, an organic electroluminescence (electroluminescence) back light, and inorganic EL back light, a fluorescent substance light emitting device, etc. by applying this to transparence base materials, such as glass, forming the coat of a low refractive index, and forming the transparent electrode layer represented by ITO on this front face. Thus, this invention can also offer the component which has the coat formed with the above-mentioned coating ingredient as a paint article.

[0106] Moreover, the coating-material constituent concerning this invention applies this to transparence base materials, such as glass, forms the coat of a low refractive index, and can use it for the application which raises the permeability or reflection factor of light which penetrates a base material. There are for example, the substrate for touch panels, the improvement films in back light unit components (for example, light guide plate, cold cathode tube, reflective sheet, etc.) liquid crystal brightness (for example, prism, a transfective film, etc.), a solar-battery outermost surface member, a lighting lamp, a reflective lens, a LCD light filter, various reflecting plates, the magnification laser light source, etc. in such an application. Thus, this invention can also offer the article which has the coat formed with the above-mentioned coating ingredient as a paint article.

[0107]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In addition, unless it refuses especially, all the "sections" expresses "% of the weight" altogether except for the total light transmission, the reflection factor, and the rate of a haze which mention the "weight section" later "%." Moreover, by GPC (gel permeation chromatography), using "HLC8020" of TOSOH CORP. as a measurement machine, with standard polystyrene, weight molecular weight creates a calibration curve and measures it as the reduced property.

[0108] The methanol 356 section was added to the <example 1> tetra-ethoxy silane 208 section, the water 18 section and the hydrochloric-acid water-solution 18 0.01-N section ("H2O" / "OR" =0.5) were added further, DISUPA could be used, this was mixed, and mixed liquor was obtained. Silicone resin which agitated this mixed liquor in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and adjusted weight average molecular weight to 850 - M (A) was obtained as a matrix formation ingredient.

[0109] Next, it is a hollow silica IPA (isopropanol) distribution sol (20 % of the weight of solid content) as a hollow silica particle. The product made from industry is used. the first [ an average of ] particle diameter of about 35nm, the coat thickness of about 8nm, and a catalyst -- formation -- It is silicone resin about this. - In addition to M (A), on solid content criteria, a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) blends so that a weight ratio may become 70/30. Then, the coating-material constituent of this invention was prepared by diluting with a methanol so that total solids may become 1%.

[0110] Soda lime glass which carried out polish washing by the cerium oxide particle beforehand



after leaving this coating-material constituent for 1 hour (the thickness of 1mm) Apply to the front face of a top side (a field, refractive index which are not in contact with melting tin with a float glass process: 1.54) by the wire bar coating machine, and a paint film with a thickness of about 100nm is formed in it. After having left it for further 1 hour, drying and obtaining a coat, the coat was heat-treated under the oxygen ambient atmosphere for 10 minutes at 200 degrees C, and the hardening coat was obtained.

[0111] In the <example 2> example 1, a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) prepared the coating-material constituent like the example 1 on solid content criteria except having blended so that a weight ratio might become 80/20.

[0112] And this coating-material constituent was applied like the example 1, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.

[0113] In the <example 3> example 1, a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) prepared the coating-material constituent like the example 1 on solid content criteria except having blended so that a weight ratio might become 90/10.

[0114] And this coating-material constituent was applied like the example 1, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.

[0115] In the <example 4> example 1, a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) prepared the coating-material constituent like the example 1 on solid content criteria except having blended so that a weight ratio might become 80/20, using a hollow silica IPA distribution sol (20 % of the weight of solid content, the first [ an average of ] particle diameter of about 60nm, the coat thickness of about 15nm, made in [ industrial ] formation [ Catalyst ]) as a hollow silica particle component.

[0116] And this coating-material constituent was applied like the example 1, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.

[0117] In the <example 5> example 1, a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) prepared the coating-material constituent like the example 1 on solid content criteria except having blended so that a weight ratio might become 80/20, using a hollow silica moisture powder sol (20 % of the weight of solid content, the first [ an average of ] particle diameter of about 15nm, the coat thickness of about 3nm, made in [ industrial ] formation [ Catalyst ]) as a hollow silica particle component.

[0118] And this coating-material constituent was applied like the example 1, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.

[0119] In the <example 6> example 1, a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) prepared the coating-material constituent like the example 1 on solid content criteria except having blended so that a weight ratio might become 80/20, using a hollow silica moisture powder sol (20 % of the weight of solid content, the first [ an average of ] particle diameter of about 50nm, the coat thickness of about 5nm, made in [ industrial ] formation [ Catalyst ]) as a hollow silica particle component.

[0120] And this coating-material constituent was applied like the example 1, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.

[0121] The coating-material constituent was prepared like the example 2 except having added this 1% by ZrO<sub>2</sub> conversion solid content to the total solids of a coating-material constituent, using further Zr (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>) as a <example 7> organic zirconium component.

[0122] And this coating-material constituent was applied like the example 2, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.

[0123] On solid content criteria, a <example 8> hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) blends so that a weight ratio may become 80/15.

furthermore -- as the silica particle by which the cavity is not formed in the interior of a coat -- a silica methanol sol (the Nissan Chemical Industries, Ltd. make --) Trade name "MA-ST": The coating-material constituent was prepared like the example 1 using the mean particle diameter of 10-20nm except having added this 5% by SiO<sub>2</sub> conversion solid content to the total solids of a coating-material constituent.

[0124] And this coating-material constituent was applied like the example 1, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.



- [0125] The coating-material constituent was prepared like the example 8 except having added this 1% by ZrO<sub>2</sub> conversion solid content to the total solids of a coating-material constituent, using Zr (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>) as a <example 9> organic zirconium component.
- [0126] And this coating-material constituent was applied like the example 8, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.
- [0127] The methanol 356 section was added to the <example 10> tetra-ethoxy silane 208 section, the water 126 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section ("H<sub>2</sub>O" / "OR" =2.0) were added further, DISUPA could be used, this was mixed, and mixed liquor was obtained. It is silicone resin by agitating this mixed liquor in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and adjusting weight average molecular weight to 4000. - M (B) was obtained.
- [0128] Next, it is a hollow silica IPA distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component. The product made from industry is used. the first [ an average of ] particle diameter of about 35nm, the coat thickness of about 8nm, and a catalyst -- formation -- Silicone resin - The coating-material constituent was prepared by a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) adding on solid content criteria, to M (B), so that a weight ratio may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become after that at 1%.
- [0129] And it applied to the front face of the soda lime glass (the thickness of 1mm, top side) which carried out polish washing by the cerium oxide particle beforehand after leaving this coating-material constituent for 1 hour by the wire bar coating machine, the paint film whose thickness is about 100nm was formed, after leaving it for 1 hour and drying, the coat was heat-treated under the oxygen ambient atmosphere for 10 minutes at 200 degrees C, and the hardening coat was obtained.
- [0130] The methanol 356 section was added to the <example 11> tetra-ethoxy silane 208 section, the water 126 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section ("H<sub>2</sub>O" / "OR" =2.0) were mixed further, DISUPA could be used, this was mixed, and mixed liquor was obtained. It is silicone resin by agitating this mixed liquor in 25-degree-C thermostat for 2 hours, heating in 60-degree-C thermostat for 20 hours, and adjusting weight average molecular weight to 6000. - M (C) was obtained.
- [0131] Next, it is a hollow silica IPA distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component. The product made from industry is used. the first [ an average of ] particle diameter of about 35nm, the coat thickness of about 8nm, and a catalyst -- formation -- Silicone resin - The coating-material constituent was prepared by a hollow silica particle / silicone resin-M (condensation-compound conversion) adding on solid content criteria, to M (C), so that a weight ratio may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may become further at 1%.
- [0132] And it applied to the front face of the soda lime glass (the thickness of 1mm, top side) which carried out polish washing by the cerium oxide particle beforehand after leaving this coating-material constituent for 1 hour by the wire bar coating machine, and the paint film whose thickness is about 100nm was formed, after that, it was left for 1 hour, dried, and the coat was obtained, it heat-treated for 10 minutes at 200 degrees C after that, and the hardening coat was obtained.
- [0133] The coating-material constituent was prepared like the example 11 except having added this 1% of the weight by ZrO<sub>2</sub> conversion solid content to the total solids of a coating-material constituent, using Zr (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>) as a <example 12> organic zirconium component.
- [0134] And this coating-material constituent was applied like the example 11, it dried, and the hardening coat was obtained by [ that ] carrying out a postheat treatment.
- [0135] The methanol 356 section was added to the <example 13> methyl triethoxysilane 178 section, the water 90 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section ("H<sub>2</sub>O" / "OR" =2.0) were mixed further, DISUPA could be used, this was mixed, and mixed liquor was obtained. It is silicone resin by agitating this mixed liquor in 25-degree-C thermostat for 2 hours, and adjusting weight average molecular weight to 800. - M (D) was obtained.
- [0136] Next, it is a hollow silica IPA distribution sol (20% of solid content) as a hollow silica particle component. The product made from industry is used. the first [ an average of ] particle

diameter of about 35nm, the coat thickness of about 8nm, and a catalyst -- formation --  
Silicone resin - The coating-material constituent was prepared by a hollow silica particle /  
silicone resin-M (condensation-compound conversion) adding on solid content criteria, to M (D),  
so that a weight ratio may become 80/20, and diluting with a methanol so that total solids may  
become further at 1%.

[0137] And it applied to the front face of the soda lime glass (the thickness of 1mm, top side)  
which carried out polish washing by the cerium oxide particle beforehand after leaving this  
coating-material constituent for 1 hour by the wire bar coating machine, and the paint film whose  
thickness is about 100nm was formed, after leaving it for further 1 hour and drying, the coat was  
heat-treated for 10 minutes at 200 degrees C, and the hardening coat was obtained.

[0138] In the <example 1 of comparison> example 2, the coating-material constituent was  
prepared like the example 2 except having used the silica methanol sol (the trade name by  
Nissan Chemical Industries, Ltd. "MA-ST": mean particle diameter of 10-20nm) instead of the  
hollow silica particle as a silica particle by which the cavity is not formed in the interior of a coat.

[0139] And this coating-material constituent was applied like the example 2, it dried, and the  
hardening coat was obtained by [ that ] carrying out after treatment.

[0140] The rate of a compounding ratio in the coating-material constituent of the above-  
mentioned examples 1-13 and the example 1 of a comparison is shown in a table 1.

[0141]

[A table 1]

(全体固形分を100重量部とした場合の配合比率)

	中空シリカ 微粒子	シリコーンレジン- M (SiO <sub>2</sub> 換算)	シリカ 微粒子	有機ジルコニウム (ZrO <sub>2</sub> 換算)
実施例 1	70	30		
実施例 2	80	20		
実施例 3	90	10		
実施例 4	80	20		
実施例 5	80	20		
実施例 6	80	20		
実施例 7	79.2	19.8		1
実施例 8	80	15	5	
実施例 9	79.2	15.2	5	1
実施例 10	80	20		
実施例 11	80	20		
実施例 12	79.2	19.8		1
実施例 13	80	20		
比較例 1		20	80	

[0142] About the hardening coat obtained in above-mentioned examples 1-13 and the above-  
mentioned example 1 of a comparison, total light transmission, the reflection factor, the rate of a  
haze, the refractive index, and the mechanical strength were measured, and the performance  
evaluation of a hardening coat was carried out.

[0143] (Total light transmission) The spectrophotometer ("U-3400" by Hitachi) was used, and  
total light transmission with a wavelength of 550nm was measured.

[0144] (Reflection factor) The spectrophotometer ("U-3400" by Hitachi) was used, and the  
reflection factor with a wavelength of 550nm was measured.

[0145] (Rate of a haze) It measured using the hazemeter ("NDH2000" by Nippon Denshoku  
Industries).

[0146] (Refractive index) After observing the glass fracture surface with the scanning electron

microscope and measuring the thickness of a hardening coat, the refractive index was drawn by the ellipsometer (product made from ULVAC "EMS-1").

[0147] (Mechanical strength) The hardening coat front face was ground against steel wool #0000, and the mechanical strength was judged on the generating level of the crack generated on a hardening coat.

[0148] A: A crack does not occur.

[0149] B: A crack occurs slightly.

[0150] C: A crack occurs.

[0151] D: Many cracks occur (miliness or exfoliation).

[0152] Each above-mentioned test result is shown in a table 2.

[0153]

[A table 2]

	全光線透過率 (%)	反射率 (%)	ヘーズ率 (%)	屈折率	機械的強度
実施例 1	96.4	0.6	0.4	1.28	A
実施例 2	96.5	0.4	0.5	1.25	B
実施例 3	96.8	0.2	0.5	1.22	C
実施例 4	96.7	0.3	0.5	1.23	B
実施例 5	96.6	0.4	0.5	1.24	B
実施例 6	96.7	0.3	0.6	1.22	B
実施例 7	96.5	0.5	0.4	1.25	A
実施例 8	96.5	0.5	0.4	1.25	A
実施例 9	96.6	0.4	0.4	1.25	A
実施例 10	96.7	0.3	0.3	1.23	C
実施例 11	96.8	0.2	0.3	1.22	C
実施例 12	96.8	0.2	0.3	1.22	B
実施例 13	95.5	1.5	0.5	1.4	D
比較例 1	94.4	2.3	0.3	1.49	A

[0154] As seen in a table 2, it is checked being [ 1-13 ] examples and that the total light transmission of each especially thing of examples 1-12 is high, and a reflection factor and a refractive index are low. Moreover, excelling in the mechanical strength dramatically is checked about the thing of the example 7 containing an organic zirconium, the example 8 which uses together a hollow silica particle and the silica particle by which the cavity is not formed in the interior of a coat, and the example 9 which uses together a hollow silica particle and the silica particle by which the cavity is not formed in the interior of a coat while containing an organic zirconium.

[0155] It seldom changes to the thing of examples 1-13 about the rate of a haze of the example 1 of a comparison. Like an example 13, when the organosilane which can be 3 organic-functions hydrolyzed is not used, as compared with the examples 1-12 using the organosilane which can be 4 organic-functions hydrolyzed, total light transmission is low and deficient in a mechanical strength to the top where a reflection factor and a refractive index are high. The total light transmission of the thing of the example 1 of a comparison which does not use the hollow silica particle is low, and a reflection factor and its refractive index are dramatically high.

[0156]

[Effect of the Invention] This invention can reduce the refractive index of the coat which applies a coating-material constituent to a base material, and is obtained by drying as mentioned above. Silicone resin-M by which the matrix formation ingredient of this invention is especially obtained from the partial hydrolysate and/or hydrolyzate of the organosilane which can be 4 organic-

functions hydrolyzed which are expressed with  $\text{SiX}_4$  (X is the substituent which can be hydrolyzed), When the hollow silica particle by which mean particle diameter is 5nm – 2 micrometers, and the cavity was formed in the interior of a coat is included, while being able to reduce the refractive index of a coat When forming a matrix by such silicone resin-M, even if it is the case where high temperature processing of the coat is not carried out, a mechanical strength can be secured by low temperature treatment.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-201443  
(P2003-201443A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003. 7. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8
7/12		7/12	
183/02		183/02	
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2002-311917(P2002-311917)	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成14年10月25日 (2002. 10. 25)	(72) 発明者	山木 健之 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-327878(P2001-327878)	(72) 発明者	横川 弘 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
(32) 優先日	平成13年10月25日 (2001. 10. 25)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング材組成物及びそれにより形成された被膜を有する物品

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率を有する被膜を形成するために工業的に実用可能なコーティング材組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも中空微粒子およびマトリクス形成材料を含んで成るコーティング材組成物に関する。コーティング材組成物を塗布して乾燥することによって被膜を形成するに際して、マトリクス形成材料は多孔質のマトリクスを形成する。コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の屈折率を低下させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも中空微粒子およびマトリクス形成材料を含んで成るコーティング材組成物であって、コーティング材組成物を塗布して乾燥することによって被膜を形成するに際して、マトリクス形成材料は多孔質のマトリクスを形成することを特徴とするコーティング材組成物。

【請求項2】 中空微粒子の外殻が金属酸化物またはシリカでできていることを特徴とする請求項1に記載のコーティング材組成物。

【請求項3】 中空微粒子の屈折率が1.20～1.40であることを特徴とする請求項1又は2に記載のコーティング材組成物。

【請求項4】 中空微粒子の粒径が5～2000nmであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項5】 マトリクス形成材料の被膜屈折率が1.35～1.50であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項6】 マトリクス形成材料が有機珪素化合物であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項7】 マトリクス形成材料が、

(1) 式： $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{X}^4$

(式中、置換基 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  および  $\text{X}^4$  は水素、ハロゲン(例えば塩素、フッ素等)、1価の炭化水素基、OR(Rは1価の炭化水素基である)で表されるアルコキシ基およびOHで表される水酸基から選択される基であり、これらは相互に異なっても、部分的に異なっても、あるいは全部同じであってもよく、これらの少なくとも2つは、それぞれアルコキシ基および水酸基から選択される基である。)で表されるシラン化合物、

(2) 該シラン化合物の部分加水分解物および完全加水分解物、ならびに

(3) 該シラン化合物、該シラン化合物の該部分加水分解物および該完全加水分解物のいずれかの組み合わせの縮合物から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項8】 シラン化合物はテトラアルコキシシランであることを特徴とする請求項7に記載のコーティング材組成物。

【請求項9】 マトリクス形成材料の分子量が200～5000であることを特徴とする請求項8に記載のコーティング材組成物。

【請求項10】 マトリクス形成材料は、親水性であることを特徴とする請求項9に記載のコーティング材組成物。

【請求項11】 硬化触媒を更に含んでなることを特徴とする請求項7乃至10のいずれかに記載のコーティン

グ材組成物。

【請求項12】 コロイダルシリカを更に含んでなることを特徴とする請求項7乃至11のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項13】 シランカップリング剤を更に含んでなることを特徴とする請求項7乃至12のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項14】 光半導体微粒子を更に含んでなることを特徴とする請求項7乃至13のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項15】 有機多孔質フィラーを更に含んでなることを特徴とする請求項7乃至14のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項16】 導電性材料を更に含んでなることを特徴とする請求項7乃至15のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項17】 含まれる中空微粒子に対するマトリクス形成材料の重量比が95/5～30/70であることを特徴とする請求項7乃至16のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項18】 コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の屈折率が1.1～1.35であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項19】 コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の空隙率が10～95%であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項20】 コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の表面水滴接触角が20°以下であることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項21】 請求項1乃至20のいずれかに記載のコーティング材組成物の被膜が物品の表面に形成されていることを特徴とする被膜を有する物品。

【請求項22】 物品が、ディスプレイ、レンズ、建材、車両ガラスまたはスクリーンであることを特徴とする請求項21に記載の被膜を有する物品。

【請求項23】 物品が、タッチパネル用基板、バックライトユニット部品、液晶輝度向上フィルム(プリズム、半透過フィルム)、太陽電池最表面、照明ランプ、反射レンズまたはLCDカラーフィルターであることを特徴とする請求項21に記載の被膜を有する物品。

【請求項24】 物品が、有機EL発光素子、無機EL発光素子または蛍光体発光素子であることを特徴とする請求項21に記載の被膜を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低屈折率を有する被膜を形成するために用いるコーティング材組成物及び

その被膜を有する物品に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】低屈折率材料としては、無機材料の場合、 $\text{MgF}_2$ （屈折率1.38）、 $\text{SiO}_2$ （屈折率1.47）等を挙げることができ、また、有機材料の場合、パーフルオロ樹脂（屈折率1.34～1.40）を挙げることができる。通常、 $\text{MgF}_2$ は真空蒸着、スパッタ法等の気相法で、 $\text{SiO}_2$ は $\text{MgF}_2$ と同様の気相法及びゾルゲル法による液相法で、また、パーフルオロ樹脂は液相法で形成されている。

【0003】例えばディスプレイ等の画像表示パネルの反射防止を目的として上記のような低屈折率材料を用いるにあたっては、ほとんどの場合、ガラス等の基材表面に高屈折率材料層と低屈折率材料層の2層以上を形成することによって、反射防止性能を得ている。そして、これらの層を形成する高屈折率材料と低屈折率材料との屈折率の差は、適性範囲は存在するものの、大きいほど反射率のボトム値（極小値）が小さくなることが知られている。従来、ソーダガラス基材（屈折率1.54）の表面に層を形成する場合には、現在最も低い屈折率を有する材料であるパーフルオロ樹脂（屈折率1.34）を用いても、屈折率の差は0.20しかなく、大きい反射防止性能を得るためには基材と低屈折率材料層との間の中間層に高屈折率材料層が必要であった。しかし、パーフルオロ樹脂よりもより低い屈折率を有する材料を得ることができれば、この低屈折率材料をソーダガラス基材の表面に塗装することによって、1層のみで反射防止性能を向上させることができると期待される。また、反射防止性能以外に、帯電防止性能等を必要とする場合は、基材表面に別の層が必要となり、複数の層が必要となるが、パーフルオロ樹脂よりもより低い屈折率を有する材料を得ることができれば、複数の層を設計する際の自由度が広がり、より優れた反射防止性能を得ることができると期待される。

【0004】ところで、パーフルオロ樹脂よりも低い屈折率を有する球形の中空シリカ系微粒子が、特開2001-233611号公報（特許文献1）に開示されている。その微粒子は、外殻（またはシェル）に包囲された空洞（またはキャビティ）を有し、微粒子自体の屈折率は1.30以下にできると記載されている。そのような微粒子をマトリクス形成材料中に分散させて得られるコーティング材組成物を塗布して乾燥することによって低屈折率の透明被膜を形成できることが示唆されている。

#### 【0005】

【特許文献1】特開2001-233611号公報

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のように中空微粒子を使用することによって低屈折率の被膜を形成できること自体は一般的に知られているが、そのような被膜を形成するために必要とされる具体的な技術事項は未だに

十分ではない。

【0007】本発明は上記の点に鑑みて、中空微粒子およびマトリクス形成材料を含むコーティング材組成物について検討を重ねた結果、低屈折率の被膜を形成するにはマトリクス形成材料が特定の性質を有することが重要であることを見出して本発明を完成するに至ったものであり、低屈折率を有する被膜を形成するために工業的に実用可能なコーティング材組成物を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らが鋭意検討を重ねた結果、中空微粒子およびマトリクス形成材料を含むコーティング材組成物において、低屈折率の被膜を形成するにはマトリクス形成材料が多孔質のマトリクスを形成する性質を有することが重要であることが見出された。これに基づいて更に検討を進めると、機械的強度を有する被膜を形成できることも見出された。

【0009】従って、本発明は、少なくとも中空微粒子およびマトリクス形成材料を含んで成るコーティング材組成物であって、コーティング材組成物を塗布して乾燥することによって被膜を形成するに際して、マトリクス形成材料は多孔質のマトリクスを形成することを特徴とするコーティング材組成物を提供する。このような本発明のコーティング材組成物を用いると、低屈折率の被膜を基材上に形成できる。そのような被膜において、中空微粒子はフィラーとして存在し、マトリクス形成材料は、形成される被膜においてマトリクスを形成し、このマトリクスはフィラーとして被膜中に存在する微粒子を結合するバインダーとして作用し、その結果、得られる被膜中で中空微粒子が拘束状態で保持される。

【0010】マトリクス形成材料は、上述のように多孔質のマトリクスを形成する性質を有する。この「多孔質のマトリクスを形成する性質」とは、次のことを意味する。すなわち、マトリクス形成材料を、それが溶解し得る適切な液体溶媒（例えば水、有機溶媒等）に溶解させて得られる液体混合物を、基材に塗布して形成される塗膜を乾燥して得られる被膜としての「フィルム状物」が微細な空隙を含む多孔質体となる性質であり、空隙の形態は特に限定されるものではない。空隙は、独立気泡のように独立していても、あるいは連続気泡のようにつながっていてもよい。空隙の形状は、特に限定されるものではなく、例えば球形であっても、あるいは細長い孔状であってもよい。本発明のコーティング材組成物を塗布して乾燥することによって形成される被膜において、マトリクスと中空微粒子との間の境界部に空隙が存在する場合、および／または中空微粒子同士の間の境界部に空隙が存在する場合、これらの「他の空隙」もマトリクスの「多孔質」を構成する微細な空隙と実質的に同じであるとして扱う。

【0011】上述の塗膜の乾燥に際しては、マトリクス

形成材料がマトリクスに転換される間、マトリクス形成材料は化学的に変化してもよく、あるいは化学的に変化しなくてもよい。そのような化学的な変化は、例えば加水分解反応およびその後の縮合反応、架橋反応、縮合反応等に起因するマトリクス形成材料の変化であってよい。化学的に変化しない場合であっても、マトリクス形成材料は、液体に溶解した状態から多孔質状態に構造が変化する。乾燥とは、塗布によって形成した塗膜の液体成分が実質的に残らないようにして、固体の被膜が残るようにする処理であり、この乾燥に際しては、加熱してもよい（本明細書では、このように乾燥して得られる被膜を「乾燥被膜」とも呼ぶ）。尚、本発明のコーティング材組成物から被膜を形成するためにコーティング材組成物を塗布して得られる塗膜の乾燥についても、その意味は同様であり、乾燥を加熱下で実施してよい。

【0012】上述のように、本発明において「多孔質のマトリクス」とは、本発明のコーティング材組成物を用いて形成された被膜において、中空微粒子の周囲に存在してバインダーとして作用するマトリクスがその中に微細な空隙を多数含む状態を意味する。従って、マトリクスの見かけ比重がマトリクスを構成する材料自体（即ち、空隙が実質的に存在しない場合の材料）の真比重より小さい。マトリクスの真比重に対するマトリクスの見かけ比重の割合は、好ましくは0.90以下、より好ましくは0.75以下であり、例えば0.50～0.75である。尚、この割合は、塗膜が上述の「他の空隙」を含む場合、そのような空隙の体積をも含んで算出される値である。尚、マトリクス内の空隙は、通常、被膜の周辺気体を含む。

【0013】マトリクス形成材料によって形成されるマトリクスは、例えばパーフルオロ樹脂、シリカ系樹脂（例えば一般的にシリコン樹脂として知られているもの）等の多孔質のものであってよい。パーフルオロ樹脂は中空シリカ微粒子との材料相性が十分ではないことがあり、その場合、コーティング材組成物の形態において中空微粒子の均一分散が容易ではない。シリカ系樹脂は、一般的に中空シリカ微粒子との材料相性が良く、コーティング材組成物の形態において分散安定性に優れている。

【0014】尚、マトリクス形成材料が乾燥に際して多孔質のマトリクスに転換するメカニズムは、いずれの適当なものであってもよい。例えば、マトリクス形成材料を含む液体混合物の塗膜を乾燥して「フィルム状物」を得る過程において、マトリクス形成材料の化学変化によって「フィルム状物」自体が多孔質構造を有するメカニズムを採用できる。具体的には、マトリクス形成材料が架橋および／または縮合することによって多孔質構造を固有的に有するマトリクスを形成できる。また、別の態様では、マトリクス形成材料を含む液体混合物の塗膜から液体成分を除去した後、液体成分が予め占めて

いた領域がそのまま空隙として残るメカニズムを採用することができる。更に、マトリクス形成材料の一部が、比較的熱分解しやすい官能基を含み、乾燥被膜形成後に更に加熱することにより官能基が熱分解され、官能基が予め占めていた領域がそのまま空隙として残るメカニズムも採用できる。更には、マトリクス形成材料の液状での分子構造を、乾燥被膜を得るに際して転換する（例えば3次元架橋／2次元架橋の比率を変える、分子量を変える等）方法を採用することができる。2次元架橋の割合が多いほど、あるいは分子量が小さいほど乾燥被膜はより多孔質になる傾向にある。

【0015】本発明において、「中空微粒子」とは、外殻によって包囲された空洞部を有する粒子である。中空微粒子自体の屈折率は、1.20～1.40であるのが好ましく1.20～1.35であるのがより好ましい。尚、中空微粒子の屈折率は、特開2001-233611号公報に開示されている方法によって測定できる。中空微粒子の外径は好ましくは5～2000nm、より好ましくは20～100nmである。外殻の材料としては、金属酸化物、シリカ等が好ましい。中空微粒子は、その平均粒子径に比べて外殻の厚みが薄いものを用いるのが好ましく、また、被膜中に占める中空シリカ微粒子の体積が多いことが好ましい。このような中空微粒子としては、例えば特開2001-233611号公報に開示されているものや、一般に市販されているものを挙げることができ、これらのものを本発明のコーティング材組成物に使用することができる。

【0016】中空微粒子の外殻を構成する材料としては、より具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{ATO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の単独材料またはこれらの材料のいずれかの組み合わせの混合物の形態の材料を例示できる。また、これらの材料のいずれかの組み合わせの複合酸化物であってもよい。尚、 $\text{SiO}_x$ は、酸化雰囲気中で焼成した場合に、 $\text{SiO}_2$ となるものが好ましい。

【0017】本発明のコーティング材組成物の1つの態様では、中空微粒子の屈折率は、マトリクス形成材料の塗膜を乾燥して形成される「フィルム状物」の屈折率（この屈折率を、マトリクス形成材料の「被膜屈折率」と呼ぶ）より小さいのが好ましく、その場合、これらの差は少なくとも0.05、好ましくは少なくとも0.10である。この場合、「フィルム状物」の屈折率は比較的低いのが好ましく、例えば1.35～1.50であるのが特に好ましい。別の態様では、中空微粒子の屈折率は、「フィルム状物」の屈折率より大きいのが好ましく、その場合、これらの差は少なくとも0.10、好ましくは少なくとも0.15である。尚、「フィルム状物」の屈折率は、本発明のコーティング材組成物により形成される被膜のマトリクスの部分の屈折率に対応すると考えられる。



【0018】更に、本発明は、被膜を有する基材を有して成る物品を提供し、その被膜は、上述および後述の本発明のコーティング材組成物を基材に塗布して乾燥することによって得られ、必要に応じて被膜を熱処理してよい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0020】本発明のコーティング材組成物の1つの態様では、多孔質のマトリクスを形成するマトリクス形成材料は、シロキサン結合を有する珪素化合物（簡単のため「珪素化合物（1）」と呼ぶ）であるか、あるいは上述のように「フィルム状物」を形成する過程において、シロキサン結合を新たにもたらし得る珪素化合物（簡単のため「珪素化合物（2）」と呼ぶ）である。後者の珪素化合物（2）は、既にシロキサン結合を既に有していてもよい。これらの珪素化合物（1）（2）には、有機珪素化合物（即ち、有機基を有する珪素化合物）、ハロゲン化珪素化合物（例えば、塩素、フッ素等のハロゲンを含む化合物）および有機ハロゲン化珪素化合物（即ち、有機基およびハロゲンを含む化合物）等が含まれる。

【0021】本発明のコーティング材組成物において使用できる珪素化合物としては、一般式（A）：

【0022】

【化1】



【0023】（式中、 $R^1$  は同一又は異種の置換もしくは非置換の炭素数1～9の1価炭化水素基又はフェニル基を示し、 $n$  は0～2の整数、 $Y$  は加水分解可能官能基を示す。）で表される加水分解可能オルガノシラン、それが加水分解して生成する化合物（部分加水分解して生成するものを含む）、その加水分解物が縮合して生成する化合物等を挙げることができる。

【0024】上記一般式（A）で表される加水分解可能オルガノシラン中の基 $R^1$  は炭素数1～9の置換又は非置換の一価の炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基のようなアリール基；ビニル基、アリル基のようなアルケニル基；クロロメチル基、アークロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル元のようなハロゲン置換炭化水素基；ア-メタクリロキシプロピル基、ア-グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、ア-メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基などを例示することができる。これら

の中でも、合成の容易さ、あるいは入手の容易さから炭素数1～4のアルキル基、フェニル基が好ましい。

【0025】加水分解可能官能基の $Y$ としてはアルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基（ $-O-N=C-R$ （ $R'$ ））、エノキシ基（ $-O-C(R)=C(R')$ （ $R''$ ））、アミノ基、アミノキシ基（ $-O-N(R)$ （ $R'$ ））、アミド基（ $-N(R)-C(=O)-R'$ ）（これらの基において、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$  は、例えば、それぞれ独立に水素原子又は一価の炭化水素基等である）等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さからアルコキシ基が好ましい。

【0026】このような加水分解性オルガノシランとしては、上記一般式（A）中の $n$ が0～2の整数である、ジ-、トリ-、テトラ-の各官能性のアルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さからアルコキシシラン類が好ましい。

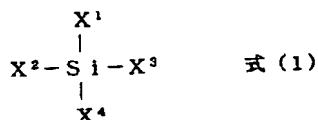
【0027】特に、 $n=0$ のテトラアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を例示でき、 $n=1$ のオルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等を例示できる。また、 $n=2$ のジオルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等を例示できる。

【0028】本発明のコーティング材組成物のマトリクス形成材料が、シロキサン結合を新たにもたらし得る珪素化合物である場合、加水分解可能置換基および水酸基から選択される基の少なくとも2つが、同じまたは異なる珪素原子に結合している珪素化合物であるのが好ましい。これらの少なくとも2つの基は、同じであっても、あるいは異なってもよい。加水分解可能置換基は水の存在下で加水分解して水酸基を有する化合物（シラノール化合物）となる。従って、加水分解可能置換基および水酸基から選択される基の少なくとも2つが同じまたは異なる珪素原子に結合している同じ種類または別の種類の珪素化合物と縮合して新たにシロキサン結合をもたらす。

【0029】1つの態様では、本発明のコーティング材組成物において、マトリクス形成材料として使用することができる珪素化合物は、一般式（1）：

【0030】

【化2】



【0031】(式中、置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ および $X^4$ は水素、ハロゲン(例えば塩素、フッ素等)、1価の炭化水素基、OR(Rは1価の炭化水素基である)で表されるアルコキシ基およびOHで表される水酸基から選択される基であり、これらは相互に異なっても、部分的に異なっても、あるいは全部同じであってもよく、これらの少なくとも2つは、それぞれアルコキシ基および水酸基から選択される基である。)で表されるシラン化合物である(本明細書において、これを「シラン化合物(1)」と呼ぶ)。このシラン化合物(1)は、上記珪素化合物(2)に相当し、少なくとも2つ、好ましくは3つ、より好ましくは4つの同じまたは異なるアルコキシ基および／もしくは水酸基を有する。マトリクス形成材料は、シラン化合物(1)の少なくとも1つのアルコキシ基が加水分解されているものであってもよい。

【0032】別の態様では、マトリクス形成材料としての珪素化合物は、上記シラン化合物(1)の1種またはそれ以上が、加水分解可能な場合には加水分解した後、縮合することによって生成するシロキサン化合物またはポリシロキサン化合物(本明細書において、これらを総称して「(ポリ)シロキサン化合物(1)」と呼ぶ)である。尚、ポリシロキサン化合物とは2以上のシロキサン結合を有する化合物を意味する。この(ポリ)シロキサン化合物は、上記珪素化合物(1)に相当する。この(ポリ)シロキサン化合物(1)は、少なくとも2つのアルコキシ基および／または水酸基を置換基として有するのが好ましく(本明細書において、このような(ポリ)シロキサン化合物を「(ポリ)シロキサン化合物(2)」と呼ぶ)、その場合、この(ポリ)シロキサン化合物は、シロキサン結合を既に有するが、上記珪素化合物(2)に相当する。

【0033】尚、上述のシラン化合物(1)および(ポリ)シロキサン化合物(2)は、アルコキシ基を有する場合、アルコキシ基が加水分解して生成する水酸基を有することができる。その結果、これらのシラン化合物(1)および(ポリ)シロキサン化合物(2)も、コーティング材組成物を塗布して乾燥するに際して、少なくとも部分的に縮合して架橋し、多孔質のマトリクスを形成できる。従って、この縮合に際しては、生成する全ての水酸基が縮合に関与するとは限らず、一般的には、一部分の水酸基は、そのままの状態に残る。尚、(ポリ)シロキサン化合物(1)は、アルコキシ基および／または水酸基の置換基を有さない場合であっても、コーティング材組成物を塗布して乾燥するに際して、多孔質のマトリクスを形成できる。

【0034】このように、シラン化合物(1)および(ポリ)シロキサン化合物(2)は、架橋して多孔質のマトリクスを形成するが、置換基の水酸基、または置換基がアルコキシ基の場合はそれが加水分解して生成する水酸基は、珪素化合物同士の縮合による架橋をもたらすと共に、架橋に関与せずに残存するものは、親水性基として機能して基材等への密着性を向上させることができる。また、被膜が帯電しにくくなる。

【0035】このようなシラン化合物(1)はその分子量が40～300であるのが好ましく、100～200であるのがより好ましい。また、上述の(ポリ)シロキサン化合物(1)および(2)は、乾燥被膜の機械的強度が要求される場合は、その重量平均分子量が約200～2000であるのが好ましく、600～1200であるのがより好ましい。この範囲の分子量は、乾燥被膜の強度の向上およびマトリクスの多孔率(即ち、マトリクス中の空隙の割合)の増加を達成しやすい傾向にある。また、上述の(ポリ)シロキサン化合物(1)および(2)は、乾燥被膜に大きな機械的強度が要求されない場合は、その重量平均分子量が約2000以上であるのが好ましく、3000以上であるのがより好ましく、例えば、3000～5000である。このようにより大きい分子量であると、加水分解反応がより進み、未反応のアルコキシ基がほとんど存在せず、乾燥被膜の多孔度と共に、縮合物としての屈折率が小さくなるため、形成されるバインダーがより低屈折率になり易い傾向にある。

【0036】このようなマトリクス形成材料は、塗料の形態で中空微粒子と一緒に用いて基材に塗布して塗膜を形成した後、乾燥すると、多孔質の被膜を形成する。尚、上述のように、この乾燥は加熱と共に実施してよい。

【0037】本発明の好ましい1つの態様では、コーティング材組成物は、 $SiX_4$ (Xは加水分解可能な1価の有機置換基、例えばアルコキシ基)で表される4官能加水分解可能オルガノシランをマトリクス形成材料として含む。この4官能加水分解可能オルガノシランは、シラン化合物(1)に含まれるものである。本発明の好ましいもう1つの態様では、コーティング材組成物は、 $SiX_4$ (Xは加水分解可能な有機置換基、例えばアルコキシ基)で表される4官能加水分解可能オルガノシランの部分加水分解物及び／又は完全加水分解物が縮合して生成するシロキサン結合を有する化合物、好ましくは複数のシロキサン結合を有する樹脂(この化合物および樹脂を総称して本明細書では「シリコーンレジン-M」(SILICONE RESIN-M)と特に呼ぶ。そのような「シリコーンレジン-M」は、一般的にシリコーン樹脂として知られているものと同じである必要はない。本明細書において用いる用語「シリコーンレジン-M」は上記の特定の化合物および樹脂を意味する。)をマトリクス形成材料として含む。このようなものは(ポリ)シロキサン化

合物(1)に含まれるが、シリコンレジン-Mが、珪素に結合した水酸基または加水分解可能な有機置換基を有する縮合性である場合には、(ポリ)シロキサン化合物(2)に相当する。いずれの態様においても、コーティング材組成物は、中空微粒子として平均粒子径が5 nm~2 μmである中空シリカ微粒子とシリコンレジン-Mとを必須成分として含むのが好ましい。尚、完全加水分解物とは加水分解可能な有機置換基が全て加水分解したもの、即ち、テトラヒドロキシシラン( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )を意味し、部分加水分解物とはそれ以外の加水分解物(即ち、ジまたはトリヒドロキシシラン)を意味する。このようなシリコンレジン-Mについても、重量平均分子量が約200~2000であるのが好ましく、600~1200であるのがより好ましい。

【0038】上述のようなシラン化合物(1)、(ポリ)シロキサン化合物(1)および(2)、4官能加水分解可能オルガノシランならびにシリコンレジン-Mは、それによって形成される上述の「フィルム状物」が親水性となるものが好ましく、例えば、石英ガラス基材の表面に膜厚100 nmとなるように塗布して乾燥し、100℃における熱処理によって得られる硬化被膜の表面水滴接触角が20°以下、好ましくは10°以下(実質上の下限は0°)となるような「フィルム状物」を形成できるのが好ましい。

【0039】上述のシリコンレジン-Mは、 $\text{SiX}_4$  ( $\text{X}=\text{OR}$ , Rは1価の炭化水素基)で表されるテトラアルコキシシランを、モル比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ が1.0以上、例えば1.0~5.0、好ましくは1.0~3.0となる量の水の存在下、ならびに好ましくは酸又は塩基触媒存在下で、加水分解して得られた部分加水分解物及び/又は完全加水分解物を用いて得ることができる。特に酸触媒存在下で、加水分解して得られる加水分解物及び/又は完全加水分解物は、2次元架橋構造を形成しやすいため、乾燥被膜の多孔度が増加する傾向がある。1.0未満のモル比では未反応アルコキシ基の量が多くなり、被膜の屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に、5.0より大きい場合には縮合反応が極端に速く進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。この場合、加水分解は、いずれの適当な条件で実施してもよい。例えば、5℃~30℃の温度で10分~2時間、これらの材料を攪拌して混合することによって加水分解できる。また、分子量を2000以上にして、マトリクス自身の屈折率をより小さくするためには、得られた加水分解物を、例えば40~100℃で2~100時間反応させて所望のシリコンレジン-Mを得ることができる。

【0040】上述のようにシリコンレジン-Mを、特に分子量2000以上のシリコンレジン-Mを得るに際して、 $\text{SiX}_4$ と水と希釈シンナー(例えばメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類)と他

の成分(存在する場合、例えば触媒、触媒としてコロイダルシリカを使用する場合はシリカ等)の合計量(即ち、全体量)に対して、5重量%以上20重量%以下の $\text{SiO}_2$ 換算の固形分( $\text{SiX}_4$ に含まれるSiが全て $\text{SiO}_2$ に変換されると仮定した場合の $\text{SiO}_2$ の量)となるような量の $\text{SiX}_4$ を用いて加水分解反応して得られる部分加水分解物及び/又は加水分解物を用いるのが特に好ましい。 $\text{SiX}_4$ の量が5重量%未満では、上述の量の水を配合しても未反応アルコキシ基の量が多くなる場合があり、得られるマトリクスの屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に、20重量%より大きくなると、上述の量の水を配合してもコーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。

【0041】本発明のコーティング材組成物において、中空微粒子は、外殻の内部に空洞が形成されたものであり、いずれの適当な既知の中空微粒子を使用してもよい。特に使用するのが好ましい中空微粒子は、シリカ系中空微粒子である。その平均粒子径、屈折率は先に説明した通りであってよい。具体的には、以下のようなものを用いることができる。

【0042】シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)の内部に空洞を有した中空シリカ微粒子を用いることができる。シリカ系無機酸化物とは、(A)シリカ単一層、(B)シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、及び(C)上記(A)層と(B)層との二重層を包含するものをいう。外殻は細孔を有する多孔質なものであってもよく、あるいは細孔が閉塞されて空洞が外殻の外側に対して密封されているものであってもよい。外殻は、内側の第1シリカ被覆層及び外側の第2シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第2シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができる。

【0043】外殻の厚みは1~50 nm、特に5~20 nmの範囲であるのが好ましい。外殻の厚みが1 nm未満であると、中空微粒子が所定の粒子形状を保持していない場合がある。逆に、外殻の厚みが50 nmを超えると、中空シリカ微粒子中の空洞が小さく、その結果、空洞の割合が減少して屈折率の低下が不十分であるおそれがある。更に、外殻の厚みは、中空微粒子の平均粒子径の1/50~1/5の範囲にあることが好ましい。上述のように第1シリカ被覆層および第2シリカ被覆層を外殻として設ける場合、これらの層の厚みの合計が、上記1~50 nmの範囲となるようにすればよく、特に、緻密化された外殻には、第2シリカ被覆層の厚みは20~40 nmの範囲が好適である。

【0044】尚、空洞には中空シリカ微粒子を調製するときに使用した溶媒及び/又は乾燥時に浸入する気体が存在してもよい。また、後述する空洞を形成するための

前駆体物質が空洞に残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存していることもあるし、空洞内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質とは、外殻によって包囲された核粒子から、核粒子の構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 等の1種又は2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $TiO_2-ZrO_2$ 等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも上記溶媒あるいは気体が存在してよい。このときの核粒子の構成成分の除去量が多くなると空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反射防止性能に優れる。

【0045】上述したように本発明において中空シリカ微粒子の平均粒子径は5nm～2μmの範囲にある。5nmよりも平均粒子径が小さいと、中空によって低屈折率になる効果が小さく、逆に2μmよりも平均粒子径が大きいと、透明性が極端に悪くなり、拡散反射(Anti-Glare)による寄与が大きくなってしまふ。本発明のコーティング材組成物を用いて形成される被膜が高い透明性を有することが要求される用途として、例えばディスプレイの最表面等の反射防止用途がある。そのためには、使用中空シリカ微粒子の粒子径は5～100nmの範囲内にあるのが好ましい。尚、本明細書にて使用する粒子径は、透過型電子顕微鏡観察による数平均粒子径である。

【0046】上述のような中空シリカ微粒子の製造方法は、特開2001-233611号公報に詳細に記載されており、本発明のコーティング材組成物に使用できる中空シリカ微粒子は、そこに記載された方法に基づいて当業者であれば製造でき、また一般に市販されている中空シリカ微粒子を用いることもできる。

【0047】本発明のコーティング材組成物において、1つの態様では、上記 $SiX_4$ (Xは加水分解可能置換基)で表される4官能加水分解可能オルガノシラン、その部分加水分解物及び加水分解物、ならびにこれらが縮合したもの(即ち、シリコーンレジン-M)から選択される少なくとも1種をマトリクス形成材料として用いる。これらの材料は、いずれも中空シリカ微粒子の分散安定性に優れている。他の金属酸化物微粒子または有機系中空微粒子では分散安定性が必ずしも十分ではなく、また、得られる乾燥被膜の機械的強度が、シリカ系中空微粒子より小さい傾向にある。しかしながら、他の金属酸化物微粒子または有機系中空微粒子でも、外殻最表面がシリカ系材料で被覆されている場合は、分散安定性、乾燥被膜の機械的強度を向上させることができ、その場

合には、本発明において好適に使用できる。また、これらの4官能加水分解可能オルガノシランおよびそれ由来する材料は、3官能加水分解可能オルガノシラン、2官能加水分解可能オルガノシラン、その部分加水分解物及び加水分解物、ならびにこれらのシランが縮合して生じるレジンをマトリクス形成材料として用いる場合と比較して、得られる「フィルム状物」の屈折率をより小さくし、更に、被膜の架橋密度をより高くすることができる。

【0048】本発明のコーティング材組成物のマトリクス形成材料として使用するのが好ましい4官能加水分解可能オルガノシランとしては、下記式(2)で表される4官能アルコキシシランを挙げることができる。

【0049】

【化3】



【0050】上記化学式(2)中のアルコキシル基「OR」の「R」は1価の炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、炭素数1～8の1価の炭化水素基が好適である。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基等を例示することができる。アルコキシル基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、n-プロピル基、n-ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

【0051】4官能アルコキシシラン等の4官能加水分解可能オルガノシランを用いてシリコーンレジン-Mを調製するにあたっては、4官能加水分解可能オルガノシランを加水分解(以下、部分加水分解も含む)して縮合する。ここで、得られるシリコーンレジン-Mの重量平均分子量は特に限定されるものではないが、コーティング材組成物において、より少ない割合のシリコーンレジン-Mによって、得られる被膜のより大きい機械的強度を得るためには、重量平均分子量は200～2000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が200より小さいと被膜形成能力に劣るおそれがあり、逆に2000を超えると被膜の機械的強度に劣るおそれがあるが、それほど大きな機械的強度を必要としない用途では、マトリクス自身の屈折率を小さくするためには分子量2000以上が有効である。尚、分子量は、後述するようにGPCを用いて測定することができる。

【0052】一般的に、4官能加水分解可能オルガノシラン $SiX_4$ を加水分解して縮合することによって得られるシリコーンレジン-Mは、分子内に未反応基、即ち、加水分解可能置換基Xが一部残った状態で縮合して高分子化(オリゴマー化を含む)されている。本発明のコーティング材組成物を用いて被膜を形成する場合、マ

トリクス形成材料としてのシリコーンレジン-Mがその分子内に未反応基が残留しており、その結果、形成されるマトリクスが未反応の置換基を有していても、乾燥して得られる被膜を300℃を超える温度で熱処理して硬化被膜を得る場合には、未反応基は分解されるので、最終的に得られる硬化被膜の屈折率に悪影響を及ぼすことはない。熱処理が50～300℃、例えば50℃～150℃、特に50℃～120℃のように比較的低温で行われる場合には、未反応基は分解されることなく硬化被膜中に残留することがあり、その結果、マトリクスとしての屈折率が高くなるという悪影響を及ぼすおそれがある。

【0053】これを考慮すると、4官能加水分解可能オルガノシランは、部分加水分解物よりも完全に加水分解した状態でマトリクス形成材料として使用する、あるいは、完全に加水分解した状態のものを用いてシリコーンレジン-Mを調製して、それをマトリクス形成材料として用いる方が好ましいが、完全加水分解物を使用する場合、マトリクス形成材料は、一般的には分子量2000以上の高分子物質になるため、得られる乾燥被膜の機械的強度は必ずしも十分ではない。この場合、ディスプレイ等の最表面以外のようにそれほど大きな機械的強度を必要としない用途に有効である。完全加水分解物は分子末端に-OH基のみを有しているため、この完全加水分解物を用いて被膜を形成した場合、被膜が有し得る残存している基は-OHのみとなるため、この被膜の表面は親水性に優れたものとなり、表面水滴接触角は小さくなる。

【0054】特に大きな機械的強度を必要とする用途には、分子量600～2000のシリコーンレジン-Mが有効であり、この分子量範囲のシリコーンレジン-Mを得るには部分加水分解物を使用できる。そのようなシリコーンレジン-Mから形成されるマトリクス自身の屈折率は、完全加水分解物から得られるシリコーンレジン-Mを用いる場合より大きくなるが、低い分子量のシリコーンレジン-Mから形成される乾燥被膜は多孔度がより高くなる傾向にある。その結果、乾燥被膜中に占める中空シリカ微粒子/シリコーンレジン-M縮合物（即ち、バインダー）の比率が高くなっても（従って、被膜の屈折率は小さくなくても）、被膜の機械的強度を保つことが可能である。分子量2000以上のシリコーンレジン-Mを用いる場合では、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン-M縮合物の比率にかかわらず、機械的強度は期待できない場合がある。

【0055】具体的には、本発明のコーティング材組成物において、それほど大きな機械的強度を必要としない用途においては、マトリクス形成材料に用いるシリコーンレジン-Mとしては、これを石英ガラス基材の表面に塗膜の厚さが100nmとなるように塗布して乾燥し、100℃で熱処理して得られた硬化被膜の表面水滴接触

角が20°以下、好ましくは10°以下（実質上の下限は0°）となるものを用いるのが好ましい。即ち、そのようなシリコーンレジン-Mをマトリクス形成材料として用いれば、被膜を低温で処理しても-OH以外の未反応基が残留せず、硬化被膜の屈折率が上昇するのを容易に抑制することができ、逆に、上記表面水滴接触角が20°を超えることになるシリコーンレジン-Mを用いる場合には、被膜をより高い温度で熱処理しない場合には、硬化被膜の屈折率の上昇を抑制するのは困難となる場合がある。また、分子量2000以下のシリコーンレジン-Mを用いる場合は、上述のような方法で表面水滴接触角を測定しても、表面水滴接触角は20°以下にはならない。マトリクス内に未反応基が残留しているためである。本発明のコーティング材組成物から形成される被膜の水滴接触角は、使用する中空微粒子の種類、シリコーンレジン-Mの種類、その分子量、中空微粒子/シリコーンレジン-M縮合物の割合によって異なるが、例えば、中空微粒子として中空シリカ微粒子を使用し、マトリクス形成材料として4官能アルコキシシランの部分加水分解物及び/あるいは加水分解物から得られるシリコーンレジン-Mを使用する場合、シリコーンレジン-Mの分子量が2000より大きく、かつ、上述シリコーンレジン-M単独の乾燥被膜の水滴接触角が20°以下の場合には、コーティング材組成物における中空シリカ微粒子/シリコーンレジン-Mの割合、被膜を熱処理する温度にかかわらず、硬化被膜の表面水滴接触角は20°以下になる。また、シリコーンレジン-Mの分子量が2000以下の場合には、被膜を酸化雰囲気下で300℃以上の高温で熱処理すれば、コーティング材組成物における中空シリカ微粒子/シリコーンレジン-Mの割合にかかわらず、硬化被膜の表面水滴接触角は20°以下になるが、熱処理温度が300℃以下の温度であれば、コーティング材組成物における中空シリカ微粒子/シリコーンレジン-Mの割合が60/40以上でないと、硬化被膜の水滴接触角は20°以下にならない傾向にある。

【0056】本発明のコーティング材組成物において、含まれる中空微粒子の量とマトリクス形成材料の量は、いずれの適当な割合であってよいが、一般的には、中空微粒子の重量のマトリクス形成材料に対する重量比（即ち、中空微粒子重量/マトリクス形成材料重量）は、30/70～95/5であるのが好ましく、例えばシリコーンレジン-Mを使用する場合において、シリコーンレジン-Mの分子量が2000より大きい場合は、30/70～60/40であるのがより好ましく、シリコーンレジン-Mの分子量が2000以下の場合には、70/30～90/10であるのがより好ましい。

【0057】尚、被膜中に占める中空微粒子（例えば中空シリカ微粒子）の割合が多いほど、被膜の屈折率を低下させることができるが、その反面、被膜の機械的強度が低下する。従って、中空シリカ微粒子の割合を多くす

ることによって、相対的に少ない割合となったマトリクス形成材料によって被膜の機械的強度を向上させる必要がある。そのためには、4官能加水分解可能アルコキシシランまたはそれに由来する縮合性のシリコーンレジン-Mをマトリクス材料として使用する場合（特にシリコーンレジン-Mの分子量が2000以下の場合）被膜の形成に際して、これらを縮合させてマトリクスを形成する場合、その架橋密度を向上させることができる。

【0058】マトリクス形成材料を調製するために、シラン化合物（1）、特に4官能アルコキシシラン等の4官能加水分解可能オルガノシランを加水分解する場合、必要に応じて触媒を使用してよい。使用する触媒は、特に限定されるものではないが、得られる部分加水分解物及び／あるいは加水分解物が2次元架橋構造になりやすく、その縮合化合物が多孔質化しやすい点、および加水分解に要する時間を短縮する点から、酸触媒（または酸性触媒）が好ましい。このような酸触媒としては、特に限定されないが、例えば、有機酸（例えば酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等）、無機酸（例えば塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等）、酸性ゾル状フィラー（例えば酸性コロイダルシリカ、酸化チタンアゾル等）を挙げることができ、これらの1種又はそれ以上を使用することができる。アルコキシシドの加水分解は、必要に応じて（例えば、それほど大きな機械的強度を必要としない場合）加温して行ってもよく、特に40～100℃の条件下で2～100時間かけて加水分解反応を促進させると、未反応アルコキシシド基を限りなく少なくすることができ、その結果、マトリクス形成材料自身の屈折率が低下して好ましい。上記の温度範囲や時間範囲を外れて加水分解すると、未反応アルコキシシド基が残留するおそれがある。尚、上記酸性触媒の代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、アミン類の水溶液等の塩基触媒（または塩基性触媒）を用いてもよい。しかしながら、塩基触媒を用いる場合、3次元架橋を形成しやすく、その結果、乾燥被膜の多孔度が低くなり、また、ゲル化し易いので、酸触媒の方が好ましい。本発明のコーティング材組成物は、マトリクス形成材料として加水分解可能置換基を有する場合には、このような加水分解触媒を含んでよい。

【0059】本発明のコーティング材組成物は、上述の中空微粒子、好ましくは中空シリカ微粒子および上述のマトリクス形成材料を含んでなる。尚、コーティング材組成物は、基材に塗布して塗膜を形成すること、また、マトリクス形成材料の少なくとも部分的な加水分解が起こるのが好ましい場合があることの点から、水または水と他の液体との混合物を含むのが好ましい。そのような他の液体としては、例えば親水性有機溶媒があり、それ

には、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等が含まれる。また、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。更に、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0060】本発明のコーティング材組成物において、マトリクス形成材料は、以下の3つの態様（a）、（b）および（c）に分類できる。

【0061】（a）1つの態様では、マトリクス形成材料は、上述のシラン化合物（1）（好ましくは4官能加水分解可能オルガノシラン、より好ましくは4官能加水分解可能アルコキシシラン）である。この場合、シラン化合物（1）は、コーティング材組成物を調製する間、および／または、調製後に基材に塗布して塗膜を乾燥する間、水の存在下で縮合してマトリクスを形成する。尚、「調製」とは、コーティング材組成物の構成成分を配合して混合することを意味する。

【0062】（b）別の態様では、マトリクス形成材料は、（ポリ）シロキサン化合物（2）（好ましくは縮合性シリコーンレジン-M）である。この場合、（ポリ）シロキサン化合物（2）は、コーティング材組成物を調製する間、および／または、調製後に基材に塗布して塗膜を乾燥する間、水の存在下で縮合してマトリクスを形成する。尚、縮合が生じる程度は、マトリクス形成材料としてシラン化合物（1）が含まれる上述の態様より小さい。

【0063】（c）更にもう1つの態様では、マトリクス形成材料は、（ポリ）シロキサン化合物（1）（好ましくはシリコーンレジン-M）であって、この化合物は水酸基も加水分解可能置換基も実質的に有さない化合物である。この場合、（ポリ）シロキサン化合物（1）は、コーティング材組成物を調製する間および調製後に基材に塗布して塗膜を乾燥する間、縮合することなく多孔質のマトリクスを形成する。

【0064】本発明のコーティング材組成物によって、得られる被膜は、中空微粒子および多孔質マトリクスを有し、その空隙率は10～95%、好ましくは30～80%、より好ましくは40～60%の範囲に存する。特に大きい空隙率である場合に、特に低い屈折率を有する被膜を形成できる。コーティング材組成物を調製する際に、配合する中空微粒子およびマトリクス形成材料の処

方を種々変えることによって、上述の範囲の空隙率を達成できる。ここで空隙率とは、XPS (X-レイ・ホトエレクトロン・スペクトロスコピー) によって被膜中に固体として存在する元素種及び平均元素割合を測定し、その割合から固体部の真密度:  $d_s$  を算出する。尚、水素は検出されないが、原子量が小さいので無視してよい)。また、被膜の膜厚をエリブソメーターで測定し、更に、被膜の重量を求める。測定誤差を少なくするため、基板としてはアルミ箔、基板サイズは300mm角程度、形成する被膜の厚さは約1 $\mu$ mが好ましい。被膜の厚さおよび面積から見掛け被膜の体積を求め、被膜の重量および被膜の見掛け体積から、被膜の見掛け密度:  $d_f$  を算出する。空隙率は、下記の式に基づいて算出する。

【0065】

【数1】

$$d_s \times (1 - \text{空隙率} / 100) = d_f$$

【0066】尚、必要に応じてその他の成分を加えることによって、空隙率を変えることもできる。

【0067】また、本発明のコーティング材組成物は、上記(a)および(b)の態様のマトリクス形成材料を含む場合、マトリクス形成材料を架橋する硬化触媒を含むのが好ましい。これによって、コーティング材組成物を基材に塗布して塗膜を形成して乾燥する際に、縮合反応が促進されて被膜中の架橋密度が高くなり、被膜の耐水性及び耐アルカリ性を向上させることができる効果がある。そのような硬化触媒には、金属キレート化合物(例えばTiキレート化合物、Zrキレート化合物等)、有機酸等が含まれる。金属キレート化合物は、マトリクス形成材料が4官能アルコキシシランを原料に調製する場合に特に有効である。

【0068】特に好ましい硬化触媒は有機ジルコニウムであり、上述のような硬化触媒の効果の点で使用するものが特に好ましい。有機ジルコニウムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、一般式  $ZrO_nR^2_m(OR^1)_p$  ( $m, p$  は0~4の整数、 $n$  は0又は1、 $2n+m+p=4$ ) で表され、この化学式中のアルコキシ基 ( $OR^1$ ) の官能基 ( $R^1$ ) が式(2)と同様のものを用いることができる。また、 $R^2$  としては、例えば  $C_5H_7O_2$  であるもの(アセチルアセトネート錯体)や  $C_6H_9O_3$  であるもの(エチルアセトアセトネート錯体)を挙げることができる。 $R^1$  と  $R^2$  としては、1つの分子中に同一あるいは異種のものが存在していてもよい。特に有機ジルコニウムとして、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$  及び  $Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)$  のうち少なくともいずれかを用いると、被膜の機械的強度を一層向上させることができるものである。例えば、中空シリカ微粒子に対して(ポリ)シロキサン化合物(2)、例えば4官能加水

分解可能アルコキシシランを縮合して得られるシリコーンレジンMの割合が少ないコーティング材組成物を用いて被膜を形成すると、この被膜の機械的強度は不足する場合があるが、有機ジルコニウムを添加することによって、被膜の機械的強度を向上させることができる。また、このコーティング材組成物を基材に塗布した後に、これを比較的低温である100℃で乾燥して、その後、その温度で熱処理して得られる硬化被膜は、有機ジルコニウムを添加しないで被膜を得て、それを300℃を超える高温で熱処理を行う場合と通常同じ程度の強度を有する。

【0069】また、有機ジルコニウムの添加量は、 $ZrO_2$  換算でコーティング材組成物中における固形分全量に対して、0.1~10重量%であることが好ましい。添加量が0.1重量%未満では有機ジルコニウムによる効果がみられないおそれがあり、逆に、10重量%を超えるとコーティング材組成物がゲル化したり、凝集等が起こったりするおそれがある。尚、固形分とは、コーティング材組成物の全重量に対する加熱残分の重量%であり、この加熱は酸素雰囲気下、300℃以上の温度(一般的に300℃でよい)にて実施する。中空微粒子が中空シリカ微粒子であり、マトリクス形成材料が珪素化合物である場合には、加熱残分がこれらの2つの材料から生成する場合には、中空粒子の仕込み重量およびマトリクス形成材料の縮合化合物換算重量(例えばテトラアルコキシシランの場合は存在するSiが $SiO_2$ であるとしての重量、トリアルコキシシランの場合は、 $SiO_{1.5}$ であるとしての重量)から、固形分量を求めることができる。

【0070】本発明のコーティング材組成物は、中空ではない微粒子、例えばシリカ粒子(以下、単に「シリカ粒子」ともいう)を含むのが好ましい。そのような微粒子を共存させることによって、形成される被膜の機械的強度を向上させることができ、更には、表面平滑性と耐クラック性をも改善することができる。

【0071】上記のシリカ粒子の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状の形態でもゾル状の形態でもよい。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合、特に限定されるものではないが、例えば、水分散コロイダルシリカあるいはアルコール等の親水性の有機溶媒に分散したコロイダルシリカを使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20~50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。

【0072】ここで、水分散コロイダルシリカを使用する場合には、このコロイダルシリカ中に固形分以外として存在する水は、シラン化合物(1)、例えば4官能加水分解可能オルガノシランの加水分解に使用することができる。従って、この加水分解の際の水の量には、水分

散性コロイダルシリカの水を加算する必要がある。水分散性コロイダルシリカは通常、水ガラスから作られるものであり、市販品を容易に入手して使用することができる。

【0073】また、有機溶媒分散コロイダルシリカは、上記の水分散コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することによって容易に調製することができる。このような有機溶媒分散コロイダルシリカも、水分散コロイダルシリカと同様に、市販品を容易に入手して使用することができる。有機溶媒分散コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。更に、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0074】また、非中空の微粒子、即ち、外殻の内部が空洞ではないもの、例えば上記のシリカ粒子の添加量は、コーティング材組成物中における固形分全量に対して、0.1～30重量%であることが好ましい。0.1重量%未満ではこのシリカ粒子の添加による効果がみられないおそれがあり、逆に30重量%を超えると、被膜

の屈折率を高くする悪影響を及ぼすおそれがある。

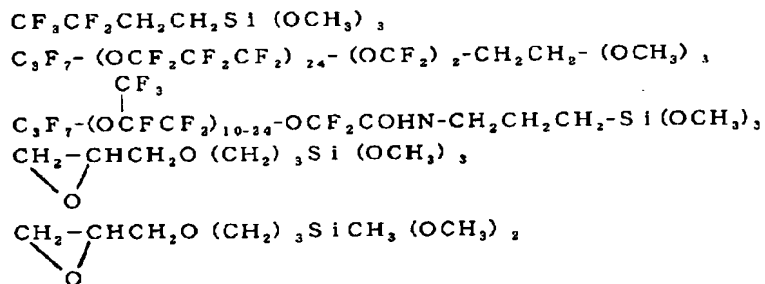
【0075】また、本発明のコーティング材組成物は、低屈折率を有する被膜を形成することとなるため、この被膜は色を帯びることがある。その場合には、予めコーティング材組成物中に色素化合物を含有させておくと、被膜の色を調節することができる。色素化合物としては、無機・有機の限定は特になく、被膜の屈折率に大きな影響を与えない範囲で所望する色調となるように、市販されているものを適量添加すればよい。

【0076】本発明のコーティング材組成物は、シランカップリング剤を更に含んでもよい。シランカップリング剤を含むことによって、本発明のコーティング材組成物を用いて基材に被膜を形成する場合、基材と被膜との間の密着性が向上する。また、乾燥被膜、特に硬化被膜の表面に撥水性も付与する効果もある。乾燥被膜、特に硬化被膜の表面に撥水性を付与するためには、特に好ましいシランカップリング剤は、フッ素原子を含むもの、いわゆるフッ素系シランカップリング剤である。但し、フッ素原子を含むシランカップリング剤は基材との被膜との間の密着性を向上させる効果は期待できないので、フッ素系以外のシランカップリング剤と併用して使用することが好ましい。本発明のコーティング材組成物におけるフッ素系シランカップリング剤は、被膜表面に撥水性を付与することが主たる目的であるので、マトリクス形成材料とは共重合しないほうが望ましく、共重合せずに、被膜形成時にフッ素系シランカップリング剤が表面に移行・配向し、被膜形成時に被膜表面で縮合するのが望ましい。

【0077】好ましいシランカップリング剤の具体例としては、次のものを挙げることができる。

【0078】

【化4】



【0079】特に、後の2つのシランカップリング剤は密着性を向上させる。

【0080】本発明のコーティング材組成物は、光半導体微粒子を更に含んでもよい。光応答型、例えば紫外光応答型の光半導体、いわゆる光触媒は光照射によって励起され、活性酸素等の活性種を発生するが、その活性種は酸化力が非常に強いので、被膜表面に付着する有機汚れ（例えば、指紋「一般にはオレイン酸」）を分解

除去できる効果（いわゆる防汚効果「セルフクリーン」）を提供する。また、そのような光半導体は、被膜表面に—OH基を形成して表面を超親水性とする効果を提供する。この後者の効果は、被膜の表面に帯電防止機能（塵、埃を付着させにくくさせる機能）を付与するという利点がある。コーティング材組成物が、光半導体微粒子を含んでいる場合、そのような効果を被膜に提供できる。



【0081】特に好ましい光半導体微粒子には、可視光応答型半導体の微粒子が含まれ、これは、いわゆる可視光応答型光触媒と呼ばれる半導体材料（例えば $\text{TiO}_2$ 等の金属ドーパしたタイプ、 $\text{TiO}_2$ の酸素欠陥タイプ、 $\text{TiO}_2$ ルチルタイプ、 $\text{TiO}_2$ 窒素置換タイプ等）の微粒子である。その場合、室内の照明光またはディスプレイの場合はディスプレイ内部からの発光から上述の防汚染効果及び帯電防止機能が発現する。添加量は特に限定ないが、要求される防汚染レベル、帯電防止レベルを発揮できるよう適宜、光半導体種、量を選択すればよい。一般に光半導体材料は高屈折材料であるので、それを含むことは、被膜の屈折率を増加させることとなるので、より少ない量が好ましい。十分な防汚染レベル、帯電防止レベルを発揮するために光半導体材料を必要量添加すると、被膜の屈折率が極端に上昇する場合は、光半導体微粒子の形状を中空に変える等の工夫が必要である。

【0082】また、光半導体微粒子を添加する場合、マトリクスはシリコンレジンMから形成されるものと及びパーフルオロ樹脂から選択するのが好ましく、いずれの場合でも、SiまたはF元素の含有量が大きい方が好ましい。これは光半導体の分解効果で、Si—およびF—以外の結合は切断され、バインダーとしての能力を失活するためである。逆に、シリコンレジンMをマトリクス形成材料として利用する場合、分子構造の一部に光半導体の分解効果によって分解されやすいC—C結合を主体とする有機官能基をマトリクス形成材料に導入することによって、硬化被膜の屈折率を下げることも可能である。

【0083】本発明のコーティング材組成物は、多孔質フィラーを更に含んでもよい。そのようなフィラーは、例えば中空形態のもの、ミクロポアを有するもの、マクロポアを有するもの等、いずれの形態であってもよい。材質は特に限定されるものではないが、例えば有機質のものであってよく、具体的には炭素系、フッ素系の材料のフィラーであってよい。そのようなフィラーは、本発明のコーティング材組成物に加えることによって、得られる被膜の屈折率を低くするのが好ましく、そのような効果をもたらす構造であるものが好ましい。具体的には、有機材料（例えばフッ素系材料、具体的には、PTFE（4フッ化エチレン樹脂）、PFA（4フッ化エチレンパーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂）、FEP（4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合樹脂）、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロトリフルオロエチレン共重合体）、ECTFE（エチレン-クロトリフルオロエチレン共重合体）、PVPDF（ポリビニリデンフルオライド）、PVF（ポリビニルフルオライド）等）の外殻からなる中空微粒子、シリカエアロゲル微粒子、メソポーラスシリカ微粒子、カーボンナノチューブ等のようなフィラーを例示できる。

ープ等のようなフィラーを例示できる。

【0084】また、得られる被膜の屈折率を低くする観点から、本発明のコーティング材組成物は金属フッ化物のフィラーを更に含んでもよい。具体的には、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 等のフィラーを例示できる。また、マトリクス形成材料がシリコンレジンM（特に4官能アルコキシシランの部分加水分解物あるいは加水分解物）からなる場合は、分散性及び硬化被膜の機械的強度をより向上させるために、金属フッ化物フィラーの表面をシリカで被覆しているものがより好ましい。

【0085】本発明のコーティング材組成物は、導電性材料を更に含んでもよい。そのような導電性材料は、いずれの形態であってもよく、例えば微粒子、ファイバー、ウイスキー等の形態であってよい。導電性材料は、帯電防止機能、電磁波吸収機能等を有するものが好ましい。導電性材料は、例えばAu、Ag、Pt、Cu、Niの金属、ITO（スズドーパ酸化インジウム）、ATO（アンチモンドーパ酸化スズ）、 $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2-x$ （xは0より大きく、2未満の数値である。）等の金属酸化物、カーボンブラック、グラファイト等の炭素系材料からできているものであってよい。このような導電性材料が含まれていることによって、コーティング材組成物を適用する基材に、導電性材料固有の機能を付加する。同時に色調補正が必要とされる用途（例えばPDP用光学フィルター）には色調補正機能も同時に付与できる。更に、導電性金属酸化物は赤外線遮蔽機能も有するので、帯電防止機能、電磁波吸収機能、色調補正機能、赤外線遮蔽機能を同時に付与することが可能である。添加量は特に限定されないが、光半導体と同じように、導電性材料は一般に高屈折材料であり、被膜の屈折率を上げる方向になってしまうので、より少ない量が好ましい。帯電防止機能、電磁波吸収機能を十分に発揮するために必要量添加して、被膜の屈折率が極端に上昇する場合は、導電性材料の形状を中空に変える等の工夫が必要である。

【0086】また、本発明のコーティング材組成物には、必要に応じてレベリング材や粘度調整剤を添加することもできる。

【0087】そして、本発明に係るコーティング材組成物は、上述したシリコンレジンMのようなマトリクス材料に中空シリカ微粒子を添加し、さらに必要に応じて上述のようなその他の成分を添加することによって得ることができる。このとき、コーティング材組成物において、その他の固形分との重量割合は、特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子とマトリクス材料の合計固形分/その他の固形分=99/1~70/30の範囲であることが好ましく、99/1~80/20であるのがより好ましい。その他の固形分が30より多いと、被膜の機械的強度を得ることが難しくなるおそれがある。尚、その他の固形分とは、先に説明した固形分か

ら中空シリカ微粒子とマトリクス材料の合計固形分に由来する固形分を差し引いた量を意味する。

【0088】なお、上記のようにして得られるコーティング材組成物は、必要に応じて有機溶媒や水で希釈してもよく、またコーティング材組成物を調製するにあたって、予め個々の成分を必要に応じて有機溶媒、水等で希釈しておいてもよく、これらを希釈シンナーと呼ぶことができる。希釈する際の有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等を挙げることができる。これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。更に、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0089】そして、上記のようにして調製したコーティング材組成物を基材の表面に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥することによって低屈折率の被膜を得ることができる。従って、表面に低屈折率を有する被膜が形成された物品、即ち、塗装品を得ることができる。このように被膜を形成する場合、気相法や液相法よりも大面積の被膜を容易に得ることができ、被膜形成スピードを高めることができる。

【0090】コーティング材組成物による被膜を形成する基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラスに代表される無機系基材、金属基材、ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、フッ素樹脂、トリアセチルセルロース、ポリイミド樹脂に代表される有機系基材を挙げることができる。基材の形状としては、板状やフィルム状等を挙げることができる。そのような基材は単独でも構わないし、異種材料が積層されているものでも構わない。更に、基材表面に予め別の層が少なくとも1つ以上の層が形成されていても構わない。例えば、別の層として、紫外線硬化型ハードコート層、電子線硬化型ハードコート層、熱硬化型ハードコート層が挙げられる。ハードコート層の材質は、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を主体とする有機樹脂系とシリコン樹脂系に大別される。また、ハードコート層中に上述の帯電防止剤、色素等を添加することによって、電磁波シールド機能、帯電防止機能、赤外線遮蔽機能、色調補正機能を付与することも可能である。更に、ハードコート層内に大粒子系（1 $\mu$ m以上）の粒子

を添加して、AG（アンチグレイジング）の機能も付与可能である。ハードコート層の屈折率が高くなると、その上に形成する低屈折硬化被膜との屈折率差がより大きくなり、より低反射性、高透過性が達成できる。基材フィルムに帯電防止剤、色素を添加して、同様の機能を付与可能なことは言うまでもない。

【0091】また、本発明のコーティング材組成物において、マトリクス形成材料としてシリコンレジン-M（特に4官能アルコキシシランの部分加水分解物あるいは加水分解物）を使用する場合、被膜の直下の層に、シランカップリング剤、金属酸化物（特にSiO<sub>2</sub>）微粒子を含有しておくことが、硬化被膜との密着性を向上させるために好ましい。もちろん、被膜の直下に位置する層のバインダー成分がシリコン系樹脂であることが密着性をアップさせることは言うまでもない。

【0092】また、本発明のコーティング材組成物によって形成した被膜上に、1またはそれ以上の層が形成されていても構わない。具体的には、表面の防汚染性（撥水性：イージークリーン）を付与させるために、フッ素処理、撥水性シリコン処理等の撥水処理により形成した撥水層が挙げられる。撥水処理には、フッ素系、シリコン系カップリング剤を塗布する方法と、蒸着により付着させる方法がある。いずれも、その撥水層の膜厚は、反射、透過特性に影響のないよう50nm以下にする必要がある。また、表面の防汚染性（分解性、即ち、セルフクリーニング機能）を付与させるためには、光半導体を含有するコーティング層を形成すればよく、その形成方法は、液体塗布方法、蒸着法、スパッタ法、CVD法が挙げられる。この場合でも、その膜厚は、反射、光透過特性に影響のないよう50nm以下にする必要がある。

【0093】また、透明電極の透過率を向上させるために、透明電極と基材との間に本発明のコーティング材組成物によって被膜を形成することが好ましい場合がある。一般的に透明電極は、ITO、IZOからなるが、その形成方法は蒸着、スパッタ、塗布（ITOまたはIZO微粒子がバインダー中で分散したコーティング材組成物の塗布）のいずれでもよく、この場合は、透明電極の膜厚に制限はなく、透明電極の用途に対して、必要な抵抗値が得られるような膜厚を選択できる。

【0094】更に、本発明のコーティング材組成物によって形成した被膜上に、高屈折率層を形成することで、優れた増反射膜（即ち、光反射が多い膜）も形成できる。各種反射板基材上に本発明コーティング材組成物による被膜と高屈折層（材料限定、形成方法の限定なし）を順次積層して最外表面が高屈折層になれば、増反射膜になる。

【0095】尚、コーティング材組成物を基材の表面に塗布する際に、被膜が均一に形成されるように、又は被膜と基材との密着性が向上するように、基材の表面を前

洗浄しておくのが好ましい。前洗浄の方法としては、アルカリ洗浄、ふっ化アンモニウム洗浄、プラズマ洗浄（減圧プラズマおよび大気圧プラズマを含む）、UVオゾン洗浄、酸化セリウム洗浄、コロナ放電による洗浄等を挙げることができる。

【0096】また、コーティング材組成物を基材の表面に塗布するにあたって、その方法は特に限定されるものではないが、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディップコート）、ロールコート、グラビアコート、マイクログラビアコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピニングコート、テーブルコート、シートコート、枚葉コート、ダイコート、バーコート、リバースコート、キャップコート等の通常の各種塗布方法、インクジェットコーターを用いるパターン状に塗布する方法等を選択することができる。

【0097】基材の表面に形成した被膜を乾燥させた後に、これに熱処理を行うのが好ましい。この熱処理によって、被膜の機械的強度をさらに向上させることができるものである。熱処理の際の温度は、特に限定されるものではない。尚、本明細書を通じて、熱処理後の被膜を、硬くなった被膜という意味で「硬化被膜（hardened coating）」と呼んでいる。

【0098】本発明のコーティング材組成物において、中空微粒子とマトリクス形成材料と共に希釈シンナーを使用して、そのコーティング材組成物を基材に塗布して塗膜を形成して乾燥することによってシロキサン結合を有する被膜を形成した後、酸化雰囲気下で熱処理することによって不必要な置換基等を除去して実質的に $\text{SiO}_2$ （屈折率1.47）から形成される被膜を形成することができる。また、このような熱処理によって、マトリクスの安定性が向上し、機械的強度が向上し、また、置換基が存在していた領域を空隙に変えることができる。更に、熱処理によって、最終的な機械的な強度まで短時間で到達させることができる。

【0099】このような熱処理は、ある種の珪素化合物については300℃以上の高温で処理する必要があるが、それより低い温度の熱処理では、硬化被膜内に未反応基、例えばアルコキシド基が残留して屈折率を1.47まで低下させることはできないことがある。しかしながら、後述するような別の珪素化合物については、例えば100～300℃の比較的低温の熱処理でも残留する基が非常に少なく、1.47またはそれに近い屈折率、または1.47以下を達成することが可能である。

【0100】例えば4官能アルコキシレジンから形成したシリコンレジン-Mをマトリクス形成材料として使用するコーティング材組成物を用いて被膜を形成する場合、低温、好ましくは100～300℃、より好ましくは50～150℃で5～30分熱処理する。このように低温で熱処理を行っても、高温で熱処理を行う場合と実質的に同等の機械的強度を得ることができるので、この

場合には、被膜の形成コストを低減することが可能となる。また、高温による熱処理の場合のように、基材の種類が制限されることがなくなる。しかも、例えばガラス基材の場合には熱伝導率が低いため、温度の上昇と冷却に時間がかかり、高温による熱処理ほど処理スピードが遅くなるのに対し、低温による熱処理では逆に処理スピードを速めることができる。

【0101】また、基材の表面に形成する皮膜の膜厚は、使用用途、目的等に応じて適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、0.01～10.0μmの範囲が好ましく、被膜にクラックが発生するのを抑制するためには、0.01～0.5μmの範囲がより好ましい。

【0102】しかして、本発明に係るコーティング材組成物を用いれば、低屈折率を有する被膜を容易に形成することができる。使用する材料の種類および量によって異なるが、本発明のコーティング材組成物を用いると、被膜の屈折率は、一般的に1.10～1.40、好ましくは1.25～1.35となる。例えば、中空微粒子として外殻厚さ5～10nm、平均径30～100nmの中空シリカ微粒子（外殻材料：シリカ）を使用し、マトリクス形成材料として4官能シリコンレジン-Mを使用するコーティング材組成物の場合、硬化被膜の屈折率を例えば1.10～1.40、好ましくは1.10～1.35、より好ましくは1.20～1.30にできる。

【0103】本発明のコーティング材組成物によって形成できる被膜は、反射防止用途に好適である。例えば、基材の屈折率が1.50以下の場合には、この基材の表面に屈折率が1.50以上の被膜を形成してこれを中間層とし、さらにこの中間層の表面に、本発明に係るコーティング材組成物による被膜を形成するのが有効である。中間層を形成するための被膜は、公知の高屈折率材料を用いて形成することができ、またこの中間層の屈折率は1.50以上であれば、本発明に係るコーティング材組成物による被膜との屈折率の差が大きくなり、反射防止性能に優れた反射防止基材を得ることができるものである。また反射防止基材の被膜の着色を緩和するために、中間層を屈折率の異なる複数の層で形成してもよい。反射防止の用途としては、例えば、ディスプレイ（その最表面、光学フィルター、保護フィルター等）、各種レンズ、自動車のミラーおよびガラス（サイドミラー、フロントガラス、サイドガラス、リアガラスの内面等）、その他車両用ガラス、建材ガラス、スクリーン等への用途を挙げることができる。従って、本発明は、塗装品として、上記のコーティング材組成物によって形成された被膜を有するこれらの物品をも提供する。

【0104】また、特殊反射防止用途として、半導体回路形成、カラーフィルターの形成、透明電極等のパターン形成に、一般的にフォトリソグラフィーが使用されて

いるが、より微細なパターン形成のために、紫外線レーザーが光源として使用される。紫外線レーザーの反射光がパターンの微細化が悪影響を及ぼすため、反射防止膜が必要になる。本発明のコーティング材組成物によって得られる被膜も適用でき、特に中空シリカ微粒子およびマトリクス材料としての上記シリコンレジンは、紫外域に吸収を有さないため、そのような被膜は、優れた微細パターン形成に有効である。

【0105】また、本発明に係るコーティング材組成物は、これをガラス等の透明基材に塗布して低屈折率の被膜を形成し、この表面にITOに代表される透明電極層を形成することによって、光の取り出し効率に優れた液晶ディスプレイのLEDバックライト、有機EL（エレクトロルミネッセンス）バックライト、無機ELバックライト等の素子、蛍光体発光素子などを製造することができるものである。このように本発明は、塗装品として、上記のコーティング材料によって形成された被膜を有する素子をも提供することができる。

【0106】また、本発明に係るコーティング材組成物は、これをガラス等の透明基材に塗布して低屈折率の被膜を形成して、基材を透過する光の透過率あるいは反射率を向上させる用途に使用できる。そのような用途には、例えば、タッチパネル用基板、バックライトユニット部品（例えば導光板、冷陰極管、反射シート等）液晶輝度向上フィルム（例えばプリズム、半透過フィルム等）、太陽電池最表面部材、照明ランプ、反射レンズ、LCDカラーフィルター、各種反射板、増幅レーザー光源等がある。このように本発明は、塗装品として、上記のコーティング材料によって形成された被膜を有する物品をも提供することができる。

【0107】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、特に断らない限り、「部」は全て「重量部」を、「％」は、後述する全光線透過率、反射率及びヘーズ率を除き、全て「重量％」を表す。また、重量分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、測定機として東ソー（株）の「HLC8020」を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。

【0108】＜実施例1＞テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水18部及び0.01Nの塩酸水溶液18部（「H<sub>2</sub>O」/「OR」=0.5）を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコンレジンM（A）をマトリクス形成材料として得た。

【0109】次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA（イソプロパノール）分散ゾル（固形分20重量％、平均一次粒子径約35nm、外殻厚み約8nm、触媒化成工業製）を用い、これをシリコンレジンM

（A）に加え、中空シリカ微粒子/シリコンレジンM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が70/30となるように配合し、その後、全固形分が1%となるようにメタノールで希釈することによって、本発明のコーティング材組成物を調製した。

【0110】このコーティング材組成物を1時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み1mm、トップ面（フロート法で溶融スズに接していない面、屈折率：1.54）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して厚さ約100nmの塗膜を形成し、さらに1時間放置して乾燥して被膜を得た後に、被膜を200℃で10分間酸素雰囲気下で熱処理して硬化被膜を得た。

【0111】＜実施例2＞実施例1において、中空シリカ微粒子/シリコンレジンM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80/20となるように配合した以外は、実施例1と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0112】そして、このコーティング材組成物を実施例1と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0113】＜実施例3＞実施例1において、中空シリカ微粒子/シリコンレジンM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が90/10となるように配合した以外は、実施例1と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0114】そして、このコーティング材組成物を実施例1と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0115】＜実施例4＞実施例1において、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA分散ゾル（固形分20重量％、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm、触媒化成工業製）を用い、中空シリカ微粒子/シリコンレジンM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80/20となるように配合した以外は、実施例1と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0116】そして、このコーティング材組成物を実施例1と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0117】＜実施例5＞実施例1において、中空シリカ微粒子成分として中空シリカ水分散ゾル（固形分20重量％、平均一次粒子径約15nm、外殻厚み約3nm、触媒化成工業製）を用い、中空シリカ微粒子/シリコンレジンM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80/20となるように配合した以外は、実施例1と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0118】そして、このコーティング材組成物を実施例1と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0119】＜実施例6＞実施例1において、中空シリ

カ微粒子成分として中空シリカ水分散ゾル（固形分20重量%、平均一次粒子径約50nm、外殻厚み約5nm、触媒化成工業製）を用い、中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－M（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80／20となるように配合した以外は、実施例1と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0120】そして、このコーティング材組成物を実施例1と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0121】＜実施例7＞有機ジルコニウム成分として $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ を更に用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して $ZrO_2$ 換算固形分で1%添加するようにした以外は、実施例2と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0122】そして、このコーティング材組成物を実施例2と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0123】＜実施例8＞中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－M（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80／15となるように配合し、更に、外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子としてシリカメタノールゾル（日産化学工業（株）製、商品名「MA-S T」：平均粒子径10～20nm）を用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して $SiO_2$ 換算固形分で5%添加するようにした以外は、実施例1と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0124】そして、このコーティング材組成物を実施例1と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0125】＜実施例9＞有機ジルコニウム成分として $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ を用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して $ZrO_2$ 換算固形分で1%添加するようにした以外は、実施例8と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0126】そして、このコーティング材組成物を実施例8と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0127】＜実施例10＞テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水126部及び0.01Nの塩酸18部（ $H_2O$ ／「OR」=2.0）を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を4000に調整することにより、シリコーンレジン－M（B）を得た。

【0128】次に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA分散ゾル（固形分20%、平均一次粒子径約35nm、外殻厚み約8nm、触媒化成工業製）を用い、シリコーンレジン－M（B）に、中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－M（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80／20となるように添加し、その後、

全固形分が1%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物を調製した。

【0129】そして、このコーティング材組成物を1時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み1mm、トップ面）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して膜厚が約100nmの塗膜を形成して1時間放置して乾燥した後に、被膜を200℃で10分間酸素雰囲気下で熱処理し、硬化被膜を得た。

【0130】＜実施例11＞テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水126部及び0.01Nの塩酸18部（ $H_2O$ ／「OR」=2.0）を混合し、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌し、60℃恒温槽中で20時間加熱して、重量平均分子量を6000に調整することにより、シリコーンレジン－M（C）を得た。

【0131】次に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA分散ゾル（固形分20%、平均一次粒子径約35nm、外殻厚み約8nm、触媒化成工業製）を用い、シリコーンレジン－M（C）に、中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－M（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80／20となるように添加し、更に全固形分が1%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物を調製した。

【0132】そして、このコーティング材組成物を1時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み1mm、トップ面）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して膜厚が約100nmの塗膜を形成し、その後1時間放置して乾燥して被膜を得、その後に200℃で10分間熱処理して硬化被膜を得た。

【0133】＜実施例12＞有機ジルコニウム成分として $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ を用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して $ZrO_2$ 換算固形分で1重量%添加するようにした以外は、実施例11と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0134】そして、このコーティング材組成物を実施例11と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

【0135】＜実施例13＞メチルトリエトキシシラン178部にメタノール356部を加え、更に水90部及び0.01Nの塩酸18部（ $H_2O$ ／「OR」=2.0）を混合し、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を800に調整することにより、シリコーンレジン－M（D）を得た。

【0136】次に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA分散ゾル（固形分20%、平均一次粒子径約35nm、外殻厚み約8nm、触媒化成工業製）を用

い、シリコンレジン-M(D)に、中空シリカ微粒子／シリコンレジン-M(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、更に全固形分が1%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物を調製した。

【0137】そして、このコーティング材組成物を1時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス(厚み1mm、トップ面)の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して膜厚が約100nmの塗膜を形成し、さらに1時間放置して乾燥した後、被膜を200℃で10分間熱処理して硬化被膜を得た。

【0138】＜比較例1＞実施例2において、中空シリ

(全体固形分を100重量部とした場合の配合比率)

	中空シリカ 微粒子	シリコンレジン- M(SiO <sub>2</sub> 換算)	シリカ 微粒子	有機ジルコニウム (ZrO <sub>2</sub> 換算)
実施例1	70	30		
実施例2	80	20		
実施例3	90	10		
実施例4	80	20		
実施例5	80	20		
実施例6	80	20		
実施例7	79.2	19.8		1
実施例8	80	15	5	
実施例9	79.2	16.2	5	1
実施例10	80	20		
実施例11	80	20		
実施例12	79.2	19.8		1
実施例13	80	20		
比較例1		20	80	

【0142】上記の実施例1～13及び比較例1で得た硬化被膜について、全光線透過率、反射率、ヘーズ率、屈折率及び機械的強度を測定し、硬化被膜の性能評価をした。

【0143】(全光線透過率)分光光度計(日立製作所製「U-3400」)を使用して、波長550nmの全光線透過率を測定した。

【0144】(反射率)分光光度計(日立製作所製「U-3400」)を使用して、波長550nmの反射率を測定した。

【0145】(ヘーズ率)ヘーズメータ(日本電色工業製「NDH2000」)を使用して測定した。

【0146】(屈折率)走査型電子顕微鏡でガラス破断面を観察し、硬化被膜の膜厚を測定した後、エリブソメ

カ微粒子の代わりに、外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子としてシリカメタノールゾル(日産化学工業(株)製商品名「MA-ST」:平均粒子径10～20nm)を用いるようにした以外は、実施例2と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

【0139】そして、このコーティング材組成物を実施例2と同様にして塗布して乾燥し、その後処理することによって、硬化被膜を得た。

【0140】上記の実施例1～13及び比較例1のコーティング材組成物における配合比率を表1に示す。

【0141】

【表1】

ーター(ULVAC製「EMS-1」)で屈折率を導出した。

【0147】(機械的強度)スチールウール#0000で、硬化被膜表面を擦り、硬化被膜に発生するキズの発生レベルで機械的強度を判定した。

【0148】A:キズが発生しない。

【0149】B:キズがわずかに発生する。

【0150】C:キズが発生する。

【0151】D:キズが多数発生する(白化あるいは剥離)。

【0152】上記の各試験結果を表2に示す。

【0153】

【表2】

	全光線透過率 (%)	反射率 (%)	ヘーズ率 (%)	屈折率	機械的強度
実施例 1	96.4	0.6	0.4	1.28	A
実施例 2	96.5	0.4	0.5	1.25	B
実施例 3	96.8	0.2	0.5	1.22	C
実施例 4	96.7	0.3	0.5	1.23	B
実施例 5	96.6	0.4	0.5	1.24	B
実施例 6	96.7	0.3	0.6	1.22	B
実施例 7	96.5	0.5	0.4	1.25	A
実施例 8	96.5	0.5	0.4	1.25	A
実施例 9	96.6	0.4	0.4	1.25	A
実施例 10	96.7	0.3	0.3	1.23	C
実施例 11	96.8	0.2	0.3	1.22	C
実施例 12	96.8	0.2	0.3	1.22	B
実施例 13	95.5	1.5	0.5	1.4	D
比較例 1	94.4	2.3	0.3	1.49	A

【0154】表2にみられるように、実施例1～13、特に実施例1～12のものはいずれも全光線透過率が高く、反射率及び屈折率が低いことが確認される。また、有機ジルコニウムを含有する実施例7や、中空シリカ微粒子と外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子とを併用する実施例8や、有機ジルコニウムを含有すると共に中空シリカ微粒子と外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子とを併用する実施例9のものについては、機械的強度に非常に優れていることが確認される。

【0155】比較例1のヘーズ率については実施例1～13のものとあまり変わらない。実施例13のように、3官能加水分解可能オルガノシランを用いていない場合、4官能加水分解可能オルガノシランを用いる実施例1～12と比較すると、全光線透過率が低く、反射率及び屈折率が高い上に、機械的強度に乏しい。中空シリカ

微粒子を用いていない比較例1のものは、全光線透過率が低く、反射率及び屈折率が非常に高い。

【0156】

【発明の効果】上記のように本発明は、コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の屈折率を低下させることができる。特に、本発明のマトリクス形成材料が、 $\text{SiX}_4$  (Xは加水分解可能置換基) で表される4官能加水分解可能オルガノシランの部分加水分解物及び/又は加水分解物から得られるシリコーンレジン-Mと、平均粒子径が5nm～2μmであり、かつ、外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを含む場合、被膜の屈折率を低下させることができると共に、そのようなシリコーンレジン-Mによってマトリクスを形成する場合には、被膜を高温処理しない場合であっても、低温処理により機械的強度を確保することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 辻本 光  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内  
(72)発明者 ▲高▼濱 孝一  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内  
(72)発明者 横山 勝  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 岸上 泰久  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内  
(72)発明者 井出 伸弘  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内  
(72)発明者 河野 謙司  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

( 2 0 ) 1 0 3 - 2 0 1 4 4 3 ( P 2 0 0 3 - E 4 3

(72)発明者 伊藤 宜弘  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内

F ターム(参考) 4J038 CD09 CD11 CD122 DL021  
DL031 HA026 HA036 HA066  
HA216 HA446 HA476 JC32  
JC34 KA03 KA04 KA12 KA21  
KA22 MA04 MA14 NA06 NA18  
NA19 NA20 PA18 PB05 PB07  
PB08 PB09